

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL - Berlin - Dahlem, FRANZ FISCHER - Mülheim - Ruhr, W. GEILMANN - Hannover, J. A. HEDVALL - Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN - Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER - Groningen, G. JANDER-Greifswald, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC - Wien, W. KLEMM-Danzig, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Freiburg i. Br., FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK - Marburg (Lahn), R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS - Jena, A. STOCK - Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG - Göttingen, E. WEDEKIND - Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 28. Dezember 1935

Dieses Heft enthält das alphabetische Autoren- und Sachregister für die Bände 223-225. Bibliotheken, die Einbandkosten sparen wollen, werden gut tun, immer 3 Bände mit dem dazugehörigen Register zusammen binden zu lassen.

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt
Seite

A. J. SASLAWSKY, J. L. ETTINGER und E. A. ESEROWA-Leningrad: Gemeinsame Löslichkeit der Aluminium-, Natrium-, Kalium- und Eisennitrate im Wasser in Gegenwart von Salpetersäure. Mitteilung II. Mit 6 Figuren im Text. (24. Oktober 1935.)	305
H. BRINTZINGER und H. OSSWALD-Jena: Der Aufbau der Komplexverbindungen. (28. Oktober 1935.)	312
A. EUCKEN und K. SCHÄFER-Göttingen: Bemerkung zu der Arbeit von M. Deželič: „Die Schmelzkurve der Mischungen von schwerem Wasser und Wasser“. (28. November 1935.)	319
G. P. LUTSCHINSKY-Moskau: Über die Reaktion von Titan-tetrachlorid mit Phenol. Unter Mitwirkung von E. S. ALTMANN. Mit 1 Figur im Text. (24. Oktober 1935.)	321
M. P. WOLAROWITSCH und A. A. LEONTJEW-Moskau: Bestimmung des spezifischen Volumens von Schmelzen bei Temperaturen bis zu 1400°. Mit 2 Figuren im Text. (2. November 1935.)	327
N. JERMOLENKO und E. NOWIKOWA-Minsk: Die Katalyse des Wasserstoff-superoxyds durch Eisensalze. (8. November 1935.)	333
IDA NODDACK-Freiburg i. Br.: Die Häufigkeiten der seltenen Erden in Meteoriten. Mit 2 Figuren im Text. (3. November 1935.)	337
H. BRINTZINGER und H. OSSWALD-Jena: Eine neue Gruppe von Komplexverbindungen: Komplexverbindungen, deren Zentralion ein komplexes Kation ist. IV. Mitteilung: Zweischalige Arsenato-Komplexverbindungen mit komplexen Kobalt-Kationen als Zentralionen. (29. November 1935.)	365
ROBERT JUZA, OTTO HÜLSMANN und KARL MEISEL-Hannover u. Göttingen: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 66. Über die Sulfide des Rhodiums. Mitgeteilt von WILHELM BILTZ. Mit 4 Figuren im Text. (14. November 1935.)	369
C. MAHR-Marburg a. d. Lahn: Anorganische Komplexverbindungen in der analytischen Chemie. III. Nachweis und Bestimmung des Kupfers. (22. November 1935.)	386

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

H. LUX: Die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Zink. (22. November 1935.)
G. TAMMANN und W. BOEHME: Zur Korrosionsgeschwindigkeit des Duraluminums. (26. November 1935.)
G. TAMMANN und W. BOEHME: Die Ausscheidungen aus übersättigten Mischkristallen in einem Temperaturgefälle. (26. November 1935.)
G. TAMMANN: Die Löslichkeit von Metallen in den Kristallen der Halogenide. (26. November 1935.)
F. EBERT und H. FLASCH: Neue Anschauungen über niedere Wolframoxyde. (29. November 1935.)
K. A. JENSEN: Über die Konstitution der Thioätherverbindungen des Platins. II. (1. Dezember 1935.)
Ä. v. KISS: Zur Konstitution der Sulfatverbindungen. (1. Dezember 1935.)
J. HEDVALL und Å. ELDH: Die Reaktivität des roten bzw. gelben Bleioxyds mit Kieseldioxyd. (4. Dezember 1935.)
G. F. HÜTTIG und E. STROTZER: Die aktiven Zustände, welche im Verlaufe der Zersetzung des Nadeleisenerzes in α -Eisenoxyd und Wasserdampf durchschritten werden. (Aktive Oxyde. 93. Mitteilung.) (4. Dezember 1935.)

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 225, Heft 4

28. Dezember 1935

Gemeinsame Löslichkeit der Aluminium-, Natrium-, Kalium- und Eisennitrate im Wasser in Gegenwart von Salpetersäure

Mitteilung II¹⁾

Von A. J. SASLAWSKY, J. L. ETTINGER und E. A. ESEROWA

Mit 6 Figuren im Text

Die zweite Untersuchung hat die Aufgabe, die auf den Vorgang der nach dem Verfahren von Prof. A. A. JAKOWKIN erfolgenden Herstellung von Al_2O_3 aus Tonen und Nephelinen bezogenen Salzgleichgewichte kennenzulernen.

Um das quaternäre System $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--NaNO}_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ zu studieren, haben wir die ternären Systeme $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ [vgl. Mitteilung I¹⁾], $\text{NaNO}_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$, die Umwandlungspunkte im System $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$, und auch die inneren Kristallisationslinien im quaternären System selbst untersucht.

Untersuchungsmethode

Die Arbeits- und Analysenmethodik ist in der ersten Mitteilung beschrieben. Einige Veränderungen sind durch die Anwesenheit von Salpetersäure hervorgerufen. Beim Entnehmen der flüssigen Phase durch Absaugen der Lösung sind Salpetersäureverluste unvermeidlich. Um diese zu beseitigen, wandten wir einen besonderen Apparat (Fig. 1) an. Durch Einblasen der Luft wird die Lösung durch Glaswolle in ein Gläschen mit abgewägter Wassermenge oder in ein Pyknometer herausgedrückt.

Die Löslichkeitsgefäße (Fig. 2) waren mit einem hydraulischen, mit Vaselineöl gefüllten Verschuß versehen. Die Einstellung des Gleichgewichts wurde durch die Beständigkeit der Konzentration

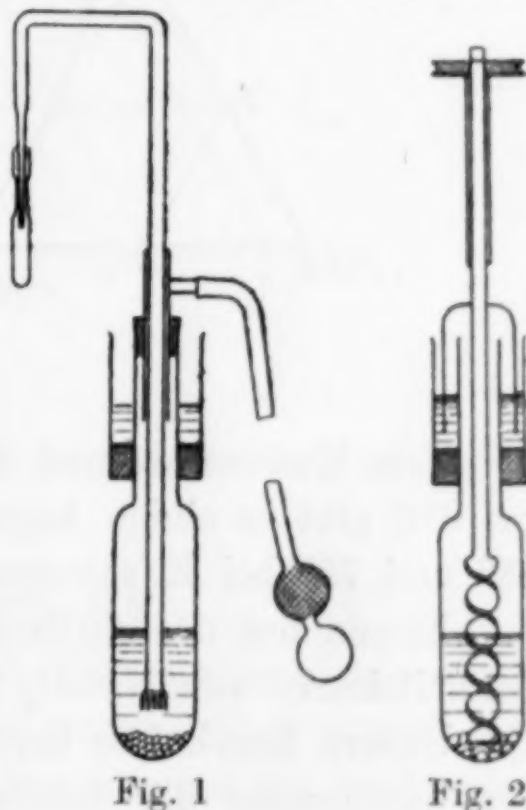


Fig. 1

Fig. 2

¹⁾ A. J. SASLAWSKY u. J. L. ETTINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 277.

von HNO_3 in der Lösung oder die des spezifischen Gewichtes bestimmt.

Die Salpetersäure wurde entweder durch Titrieren mit Phenolphthalein unter Erwärmung (dabei werden auch HNO_3 und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ titriert) oder durch Titrieren mit überschüssigem Kaliumoxalat ermittelt. Dabei wird lediglich die freie Salpetersäure titriert¹⁾.

Das System $\text{NaNO}_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Die Angaben für dieses System sind bei folgenden Verfassern zu finden:

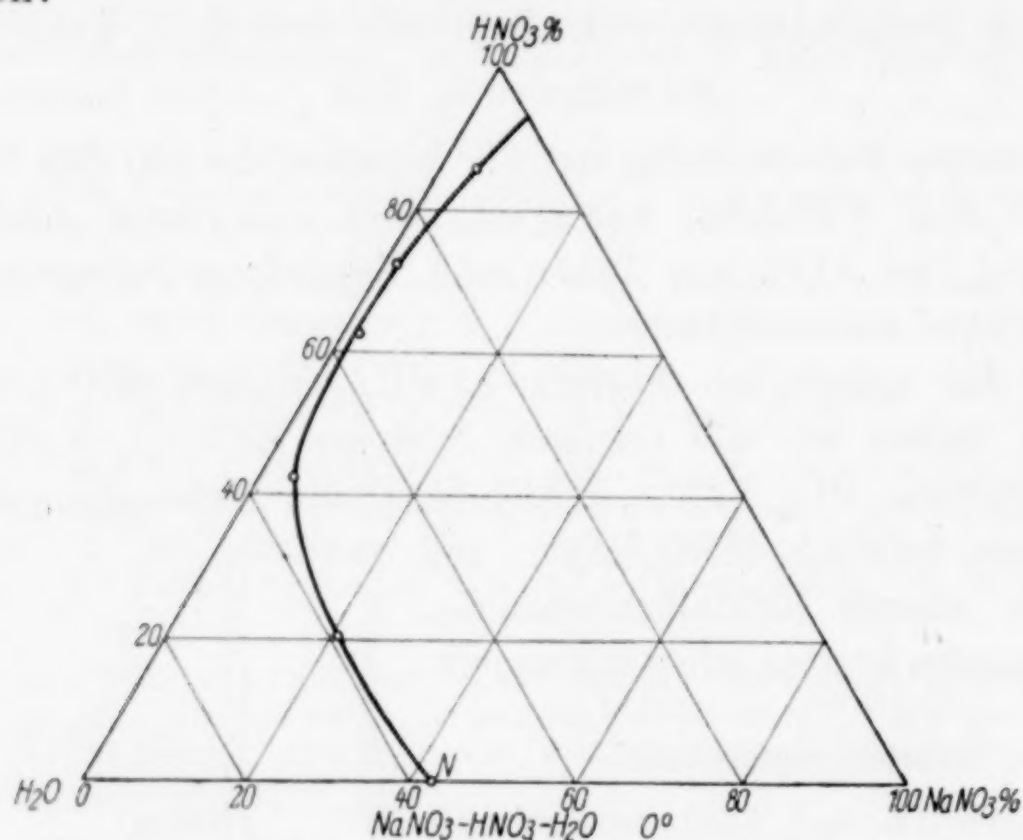


Fig. 3

Von KURNAKOW und NIKOLAJEW²⁾ bei 25° und 65°. Über die bei 0°C gibt es einige Angaben bei ENGEL³⁾ und über diejenige bei 15° und 75° bei KASANZEW⁴⁾.

ENGEL hat das Auftreten eines Minimums bei 0° auf der Löslichkeitskurve von NaNO_3 gezeigt.

Unsere Ergebnisse bestätigen das Auftreten des Minimums auf den Isothermen der Löslichkeit für 0° (Fig. 3) und 20° (Fig. 4).

¹⁾ HAHN u. HARTLEB, Z. analyt. Chem. **71** (1927), 226; FEIGL u. KRAUS, Ber. **58** (1925), 398.

²⁾ KURNAKOW u. NIKOLAEW, Schurnal fisitscheskoy Chimii [Z. phys. Chem. (russ.) **58** (1926), 548].

³⁾ ENGEL, Compt. rend. **104** (1887), 911.

⁴⁾ KASANZEW, Trans. Inst. pure chem. Reagents (russ.) **2** (1923), 10.

Dieses Minimum entspricht einer HNO_3 -Konzentration von 67% für 0° und 65% für 20°.

Dieses Minimum wird von ENGEL durch das Bestehen von saurem Natriumnitrat erklärt. Von den Untersuchungen anderer Verfasser und den unseren ist die Bildung eines derartigen sauren Salzes nicht festgestellt worden. Es ist aber möglich, daß die Entstehung von solch einem Nitrat bei niedrigen Temperaturen stattfindet. Saure Kaliumnitrate, deren Beschreibung in unserer nächsten Mitteilung gegeben wird, treten dagegen auf.

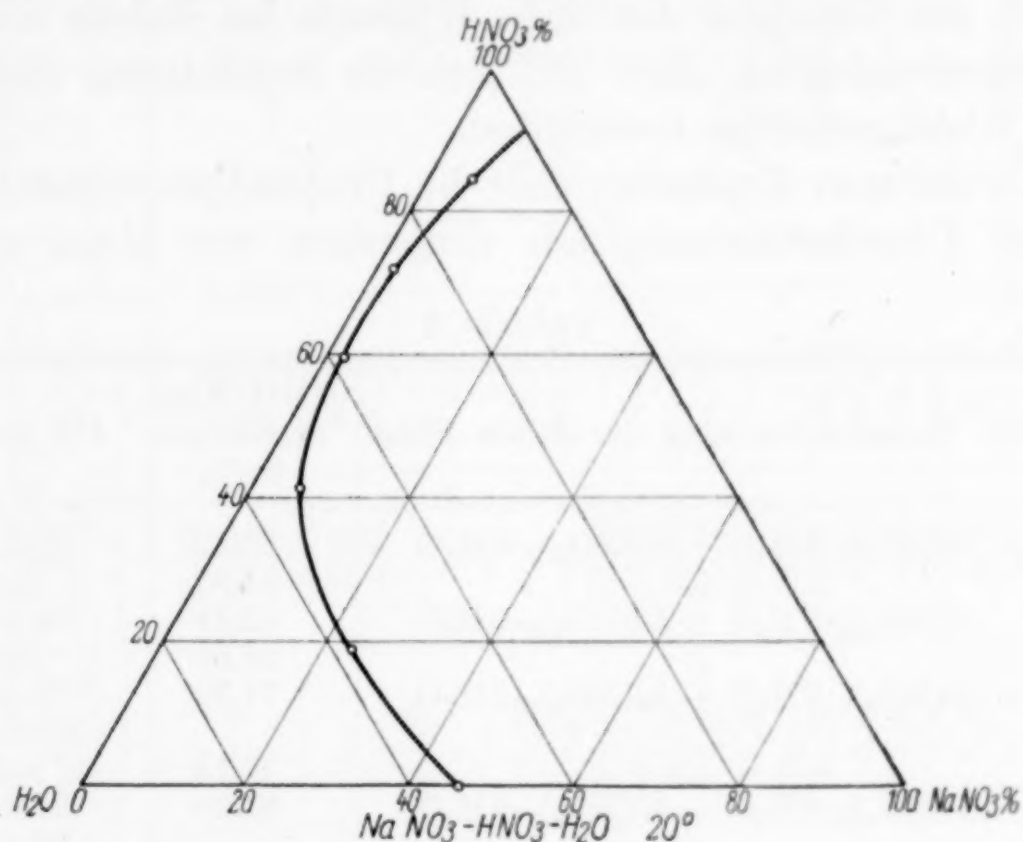


Fig. 4

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt und in den Fig. 3 und 4 dargestellt.

Das System $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Das System wurde bei verschiedenen Temperaturen von MILLIGAN¹⁾, MALQUORI²⁾ und INAMURA³⁾ untersucht. Von diesen Verfassern hat MILLIGAN das System nur in den Grenzen des Vorhandenseins von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ studiert. Die Arbeiten von INAMURA, und nachher die von MALQUORI zeigten die Umwandlung von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in ein Okto- und ein Hexahydrat bei Steigerung der Konzentration von HNO_3 . In späteren Arbeiten hat MALQUORI die Zu-

¹⁾ MILLIGAN, Journ. Am. chem. Soc. 44 (1922), 567.

²⁾ MALQUORI, Gazz. chim. ital. 58 (1928), 781.

³⁾ INAMURA, Mem. Coll. Sc., Kyoto 4 (1919), 105.

sammensetzung der Lösungen in den Umwandlungspunkten der genannten Hydrate bestimmt.

In unserer Arbeit wurden die Umwandlungspunkte für alle drei Hydrate bei 0° und 20° festgestellt.

Die Bestimmung der letzteren geschah durch verschiedene Verfahren. Beim Übergang von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zum Oktohydrat wurde die Unveränderlichkeit der Lösung nach mehreren aufeinanderfolgenden Zugaben von Salpetersäure festgestellt. Der Rückübergang wurde mittels Zugabe von Wasser ausgeführt. Praktisch jedoch vollzieht sich der Übergang des einen Hydrates ins andere mit erheblichen Schwierigkeiten. Hier läßt sich die Erscheinung eines metastabilen Gleichgewichtes beobachten.

Die erhaltenen Ergebnisse über die Umwandlungspunkte zeigten eine gute Übereinstimmung mit denjenigen von MALQUORI (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1

Temperatur in °C	Die Zusammensetzung der festen Phase	HNO_3 -Konzentration in %	Die Daten von
0	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	73,12	MALQUORI
0	"	73,85	Autoren
0	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	82,31	MALQUORI
0	"	82,61	Autoren
20	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	71,70	MALQUORI (interpoliert)
20	"	72,75	Autoren
20	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	81,00	MALQUORI (interpoliert)
20	"	81,05	Autoren

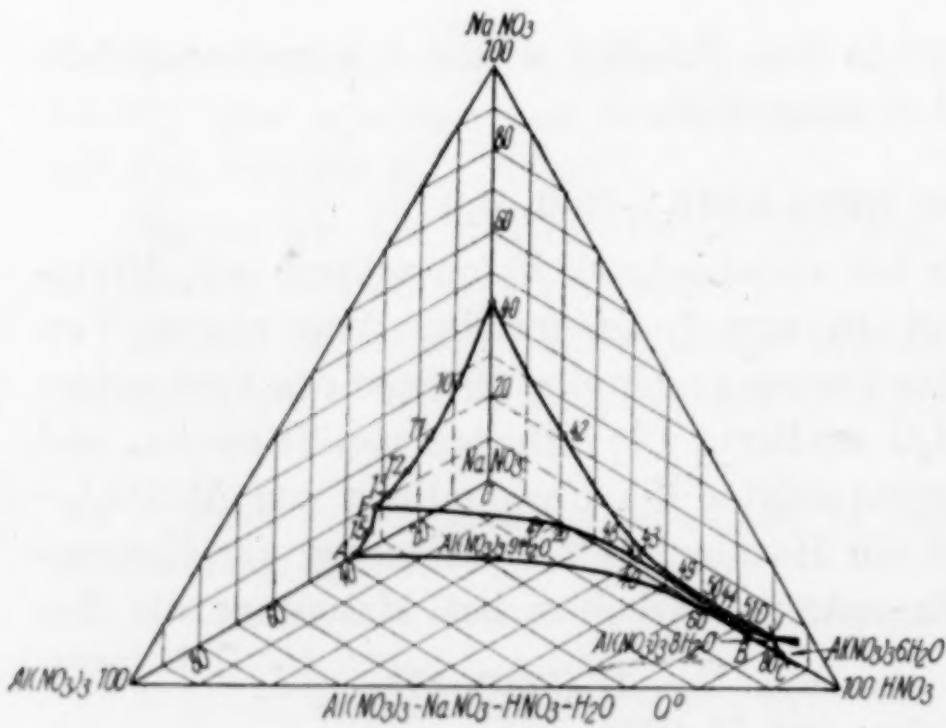


Fig. 5

Die Ergebnisse für dieses System sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

Das System $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - NaNO_3 - HNO_3 - H_2O

Das innere Gebiet im quaternären System $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - NaNO_3 - HNO_3 - H_2O wurde bisher noch nicht studiert.

Tabelle 2
Das System $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaNO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ — Die Isotherme 0°C

Punkt Nr.	Die Zusammensetzung der Lösung					Die Zusammensetzung der festen Phase			Anmer- kungen
	Gewichtsprozent					Pro 100 g der trockenen Salze			
	Al(NO ₃) ₃	NaNO ₃	HNO ₃	H ₂ O		Al(NO ₃) ₃	NaNO ₃	HNO ₃	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N	—	42,77	—	57,23	—	100,00	—	NaNO ₃	F ¹⁾
42	—	20,99	20,50	58,51	—	50,59	49,41	„	
43	—	4,32	42,70	52,98	—	9,19	90,81	„	
44	—	2,10	62,81	35,09	—	3,24	96,76	„	
45	—	1,59	72,56	25,84	—	2,14	97,86	„	
46	—	4,39	85,88	9,73	—	4,86	95,14	„	
A	37,56	—	—	62,44	100,00	—	—	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	
—	19,65	—	19,75	60,60	—	—	—	„	M ²⁾
—	1,50	—	59,65	28,85	—	—	—	„	M ²⁾
B	0,19	—	73,83	25,98	0,26	—	99,74	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + Al(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O	
C	0,17	—	82,61	17,22	0,21	—	99,79	Al(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O + Al(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	
10	9,67	27,44	—	62,89	26,06	73,94	—	NaNO ₃	
11	16,61	18,06	—	65,23	47,91	52,09	—	„	
12	22,91	13,47	—	63,62	62,98	37,02	—	„	
13	28,23	9,97	—	61,80	73,90	26,10	—	„	
E	31,51	9,26	—	59,23	77,30	22,70	—	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + NaNO ₃	
15	33,11	3,61	—	63,28	90,17	9,83	—	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	
47	9,36	6,42	22,87	61,34	24,21	16,61	59,18	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + NaNO ₃	
48	2,19	4,05	44,16	49,59	4,34	8,03	87,63	„	
49	0,59	2,74	53,58	43,08	1,04	4,81	94,15	„	
50	0,22	1,77	62,02	35,99	0,34	2,77	96,89	„	
51	0,22	1,70	71,26	26,82	0,30	2,32	97,38	„	
D	0,14	1,46	72,37	26,03	0,19	1,97	97,84	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + Al(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O + NaNO ₃	
55	0,20	2,15	75,30	22,35	0,26	2,77	96,97	Al(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O + NaNO ₃	
J	0,18	2,75	78,53	18,54	0,23	3,38	96,39	Al(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O + Al(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O + NaNO ₃	
57	0,15	5,30	85,00	9,55	0,17	5,86	93,97	Al(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O + NaNO ₃	

1) F = Die Daten von Frowein u. MühlendaHL, Z. angew. Chemie 39 (1926), 1488.

2) M = Die Daten von Milligan, Journ. of the Am. Chem. Soc. 44 (1922), 567.

Tabelle 3
Das System $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--NaNO}_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. — Die Isotherme 20° C

Punkt Nr.	Die Zusammensetzung der Lösung					Die Zusammensetzung der festen Phase			Anmer- kungen	
	Gewichtsprocente			Pro 100 g der trockenen Salze		9	10			
	Al(NO ₃) ₃	NaNO ₃	HNO ₃	H ₂ O	Al(NO ₃) ₃			NaNO ₃		HNO ₃
1	2	3	4	5	6	7	8			
N	—	46,27	—	53,73	—	100,00	—	NaNO ₃	F ¹⁾	
58	—	23,69	18,98	57,30	—	50,73	49,27	"		
59	—	6,14	41,52	52,34	—	12,89	87,11	"		
60	—	2,13	59,66	38,21	—	3,45	96,55	"		
61	—	2,00	72,01	25,99	—	2,70	97,30	"		
62	—	5,53	84,77	9,70	—	6,12	93,78	"		
A'	38,56	—	—	61,44	100,00	—	—	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	M ²⁾	
—	27,10	—	15,45	57,45	—	—	—	"	M ²⁾	
—	5,86	—	46,05	48,09	—	—	—	"	M ²⁾	
—	0,73	—	71,35	27,92	—	—	—	"	M ²⁾	
B'	0,80	—	72,75	26,45	1,09	—	98,91	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + Al(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O		
C'	0,30	—	81,05	18,65	0,37	—	99,63	Al(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O + Al(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O		
16	12,19	29,65	—	58,16	29,14	70,86	—	NaNO ₃		
17	12,47	29,34	—	58,19	29,78	70,22	—	"		
18	19,15	22,22	—	58,63	46,29	53,71	—	"		
19	32,29	11,66	—	56,05	73,47	26,53	—	"		
E'	35,68	10,31	—	54,01	77,58	22,42	—	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + NaNO ₃		
21	37,30	5,35	—	57,35	87,45	12,55	—	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		
65	18,46	8,14	23,32	50,07	36,94	16,29	46,77	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + NaNO ₃		
66	8,74	5,81	37,65	47,80	16,74	11,13	72,13	"		
67	3,07	3,97	50,70	42,26	5,32	6,88	87,80	"		
68	1,21	2,74	63,90	32,15	1,78	4,04	94,18	"		
D'	0,88	2,22	70,70	26,20	1,19	3,01	95,80	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + Al(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O + NaNO ₃		
70	0,47	2,82	76,82	19,89	0,59	3,52	95,89	Al(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O + NaNO ₃		
J'	0,49	2,84	78,16	18,51	0,60	3,49	95,91	Al(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O + Al(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O + NaNO ₃		
72	0,32	4,74	84,51	10,43	0,35	5,29	94,36	Al(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O + NaNO ₃		

1) F = Die Daten von FROWEIN u. MÜHLENDAAHL, Z. angew. Chemie 39 (1926), 1488.
2) M = Die Daten von MILLIGAN, Journ. of the Am. Chem. Soc. 44 (1922), 567.

Das Diagramm der Löslichkeit (vgl. Fig. 5 und 6) besteht aus vier Kristallisationsfeldern, die dem NaNO_3 und den drei Hydraten von Aluminiumnitrat entsprechen.

Bei niedrigen Salpetersäurekonzentrationen ist NaNO_3 erheblich mehr löslich als $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Bei Steigerung der HNO_3 -Konzentration tritt eine Verkleinerung des Feldes NaNO_3 ein und das Verhältnis ihrer Löslichkeiten wird umgekehrt. Die Löslichkeit von NaNO_3 und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100%iger Salpetersäure ist durch Extra-

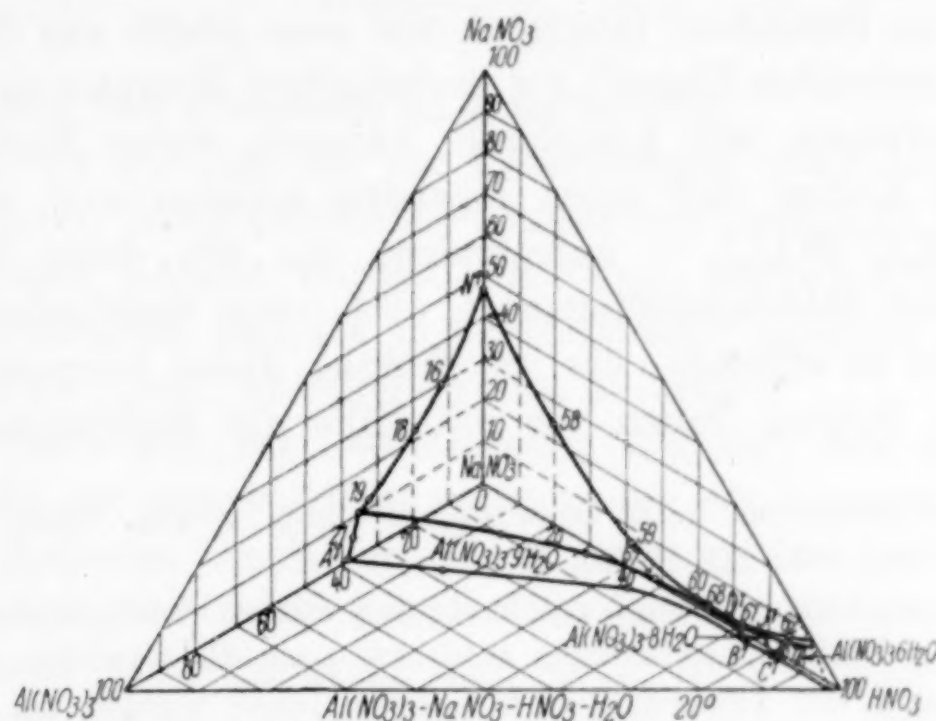


Fig. 6

polution erhalten worden und mit Punktierung in Fig. 6 dargestellt. Der HNO_3 -Gehalt in Lösungen der Umwandlungspunkte von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Hydraten in Gegenwart von NaNO_3 ist niedriger als im ternären System $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - HNO_3 - H_2O .

Zusammenfassung

Untersucht wurde das quaternäre System $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - HNO_3 - NaNO_3 - H_2O bei 0° und 20° .

Keine chemischen Verbindungen noch Mischkristalle wurden entdeckt. Als feste Phasen erwiesen sich $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und NaNO_3 .

Es wurden die Umwandlungspunkte für die drei Hydrate von Aluminiumnitrat festgestellt.

Leningrad, Staatliches Institut für angewandte Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1935.

Der Aufbau der Komplexverbindungen

VON H. BRINTZINGER UND H. OSSWALD

In dem Bestreben, möglichst viel neue Stoffe aus der großen, von uns entdeckten Klasse¹⁾ der zweischaligen Komplexverbindungen — Verbindungen mit komplexen Anionen, deren Zentralion ein komplexes Kation und deren Liganden Anionen sind, vom Typus $K_5[[Co(NH_3)_6](SO_4)_4]$ — aufzufinden, um aus deren Zusammensetzung und Bildungsbedingungen evtl. neue Gesichtspunkte über die Gründe zu erhalten, die zur Bildung dieser interessanten Verbindungen führen, haben wir mit Hilfe des Dialysenkoeffizienten

¹⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 253; **224** (1935), 283; **225** (1935), 33.

Die zweischaligen Komplexverbindungen wurden durch unsere Messungen mit Hilfe des Dialysenkoeffizienten entdeckt, auch die Gewichte und die Zusammensetzung der zweischaligen komplexen Ionen wurden auf diese Weise von uns bestimmt.

Die Existenz der zweischaligen Komplexverbindungen wird bewiesen:

1. durch die auffallende Erhöhung der Löslichkeit der in Wasser schwerlöslichen einschaligen Komplexverbindungen mit komplexem Kation. So löst sich z. B. das in Wasser schwerlösliche $[Co^{(NH_3)_5}_{Cl}]Cl_2$ vorzüglich auf in Sulfat-, Phosphat- u. a. Lösungen.

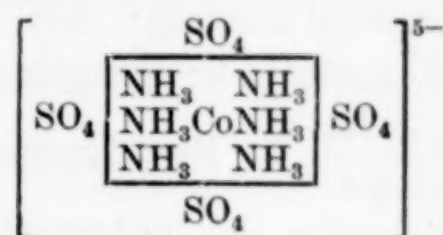
2. durch die Stabilisierung mancher instabiler Moleküle: das sich in wäßriger Lösung sofort unter Sauerstoffentwicklung zersetzende $[Co_2^{(NH_3)_{10}}_{O_2}](NO_3)_4$ ist in Sulfat-, Phosphat- u. a. Lösungen genügender Konzentration völlig beständig infolge der Bildung der stabilen Verbindungen mit zweischaligem Anion, z. B. von $[[Co_2^{(NH_3)_{10}}_{O_2}](HPO_4)]^{4-}$.

3. durch die Umkehrung des elektrischen Ladungssinnes: in wäßriger Lösung wandern die komplexen Kationen der einschaligen Komplexverbindungen selbstverständlich zur Kathode; in Sulfat-, Phosphat- u. a. Lösungen werden sie infolge der Anlagerung dieser negativ geladenen Gruppen als Liganden an die nun als Zentralionen fungierenden komplexen Kationen zu Anionen.

4. durch die inzwischen gelangene präparative Darstellung dieser zweischaligen Komplexverbindungen.

Hierüber wird demnächst berichtet werden.

die Ionengewichte und damit die Zusammensetzung einer Reihe neuer komplexer Anionen bestimmt. Dies schien uns um so notwendiger zu sein, als die Tendenz zur Ausbildung einer zweiten komplexen Sphäre um die voll ausgebildete und stabile erste komplexe Sphäre, also zur Bildung von Ionen des Typs



eigentlich nicht von vornherein zu erwarten war.

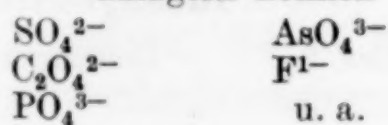
So sind wir zur Zeit mit der Untersuchung von Lösungen beschäftigt, die als komplexbildende Zentralionen komplexe Kationen der dreiwertigen Kobalt-, Chrom-, Rhodium-, Iridium- und Rutheniumionen enthalten und als komplexbildende Liganden die verschiedensten ein-, zwei- und dreiwertigen Anionen.

Dabei ergab sich das überraschende Resultat, daß zwar eine ganze Anzahl der angewandten Anionen sich als Liganden an die komplexen Kationen anzulagern und so Anionen der neuen Art zu bilden vermögen, daß aber andererseits manche der untersuchten Anionen hierzu nicht imstande sind, denn die gefundenen Ionengewichte stimmten in diesen Fällen praktisch überein mit den Gewichten der Kationen, von denen man ausgegangen war.

Die Anionen lassen sich also auf Grund ihres Verhaltens den komplexen Kationen gegenüber in folgende zwei Gruppen einteilen:

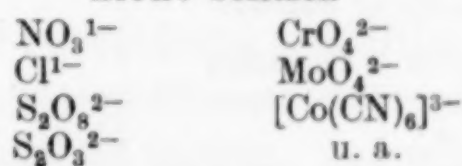
Gruppe I

Anionen, die sich als Liganden an komplexe Kationen unter Bildung zweischaliger komplexer Anionen anlagern können



Gruppe II

Anionen, die die Fähigkeit zur Bildung zweischaliger komplexer Anionen durch Anlagerung an komplexe Kationen nicht besitzen



Einige typische Beispiele aus diesen beiden Gruppen sind mit den erhaltenen Zahlenwerten in den Tabellen 1 und 2 angegeben. Die Versuchsbedingungen waren: Membran: Kuprophon (Qual. 15); spezifische Membranoberfläche: 1; Dialysatorinhalt: 35 cm³; Volumen der Außenflüssigkeit: 4500 cm³; Innen- und Außenflüssigkeit gerührt; Temperatur: 18° C; Konzentration der untersuchten Lösungen: 0,1-molar in bezug auf das komplexe Kobaltkation und 2- bis 4-normal hinsichtlich der Anionen, die sich an das komplexe Kobaltkation als

Liganden anlagern sollen; Konzentration der Außenflüssigkeiten in bezug auf die Anionen: völlig entsprechend der Konzentration der zu untersuchenden Lösungen an diesen Ionen; Bezugsionen: in den meisten Fällen $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, wo dies nicht angängig: CrO_4^{2-} ; Bestimmung der Dialysenkoeffizienten viermal durch $1/2$, 1-, $1 1/2$ - und 2stündige Dialysen; Konzentrationsbestimmung: mit Hilfe des ZEISS'schen Stufenphotometers bzw. analytisch; Berechnung der Dialysenkoeffizienten nach $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$; Berechnung des Ionengewichts M_x aus dem Dialysenkoeffizienten des untersuchten Ions λ_x , dem des Bezugsions λ_B und dem Ionengewicht des Bezugsions M_B nach $M_x = \frac{(\lambda_B)^2}{(\lambda_x)^2} M_B$.

Die so gefundene Tatsache, daß manche Anionen sich als Liganden an die komplexen Kationen anlagern können, andere dagegen nicht, führte uns zur Erkenntnis einer grundlegenden Regel über den Aufbau der komplexen Verbindungen. Die komplexbildenden Anionen unterscheiden sich nämlich von den nicht-komplexbildenden bei der Untersuchung mit Hilfe der Dialysenmethode dadurch, daß für die ersteren Ionengewichte gefunden werden, die auf das Vorhandensein komplex oder elektrostatisch besonders festgebundener Wassermoleküle schließen lassen, während für die letzteren entweder Ionengewichte gefunden werden, die den auf Grund der üblichen Formulierungen berechneten entsprechen, wie $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} und $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, oder sogar zu klein erhalten werden wie im Falle von NO_3^{1-} , Cl^{1-} und $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Tabelle 1

Gruppe I: Die Anionen lagern sich als Liganden an die komplexen Kationen an

Die Lösung enthält		λ_x	λ_B	Ionengewicht	
Kation m/10	Anion			Gef.	Berechnet für
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	4 n- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$0,2587 \pm 0,0009$	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}$ 0,5714	546	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)_4]^{5-}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	3 n- $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$0,2900 \pm 0,0015$	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}$ 0,6238	519	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{5-}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	3 n- K_2HPO_4	$0,2438 \pm 0,0016$	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}$ 0,5365	543	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{HPO}_4)_4]^{5-}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]^{1+}$	gesättigt. Na_3AsO_4	$0,2334 \pm 0,0045$	λ_{CrO_4} 0,6064	783	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{HAsO}_4)_4]^{7-}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]^{1+}$	2 n- Na_2F_2	$0,3812 \pm 0,0043$	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}$ 0,6212	298	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_4]^{3-}$

Tabelle 2
Gruppe II: Die Anionen lagern sich nicht als Liganden
an die komplexen Kationen an

Die Lösung enthält		λ_x	λ_B	Ionengewicht	
Kation m/10	Anion			Gef.	Berechnet für
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3^{2+}$	2 n- NaNO_3	$0,5062 \pm 0,0002$	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}$ 0,6853	206	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2+}$ 206
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4^{1+}$	2 n- NaCl	$0,4145 \pm 0,0006$	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}$ 0,5852	223	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]^{1+}$ 223
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2^{1+}$	3 n- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	$0,5103 \pm 0,0322^1)$	λ_{CrO_4} 0,6354	180	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2]^{1+}$ 165
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$	2n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$0,3742 \pm 0,0032$	λ_{CrO_4} 0,4881	198	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ 162
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$	3 n- Na_2MoO_4	$0,4437 \pm 0,0025$	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}$ 0,5503	172	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ 162
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3^{1+}$	2,5 n- $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	$0,4923 \pm 0,0068$	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}$ 0,6374	188	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^{1+}$ 187
$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$	2,5 n- $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	$0,3173 \pm 0,0030$	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}$ 0,6528	475	$[\text{Co}_2(\text{en})_6]^{6+}$ 478

Die Bindung von Wassermolekülen durch die Gruppe I der Anionen weist darauf hin, daß diese Ionen große elektrostatische Kräfte besitzen, mit deren Hilfe sie, falls keine Verbindungsmöglichkeit mit entgegengesetzt geladenen Ionen besteht, die sie umgebenden dipolaren Wassermoleküle festzuhalten bzw. sich anzulagern vermögen.

In neutraler Lösung und in Gegenwart von $1\frac{1}{2}$ n- NaNO_3 bzw. NaCl bilden diese Ionen folgende Aquokomplexe: $[\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$, $[\text{HPO}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$, $[\text{HAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2]^{1-}$.

Ähnliches gilt auch für die Kationen, die man ebenfalls einteilen kann in solche, die bei der Ionengewichtsbestimmung mit Hilfe der Dialysenmethode ohne komplex gebundenes Wasser, also ihrer üblichen Formulierung entsprechend gefunden werden, und solche, bei denen das erhaltene Ionengewicht auf das Vorhandensein von Aquokomplexen schließen läßt. Zu der letzteren Gruppe gehören fast alle Metallionen, die ihres hohen elektrostatischen Potentials wegen (sehr kleine Ionenradien und meist zwei- bis vierwertige Ionen)

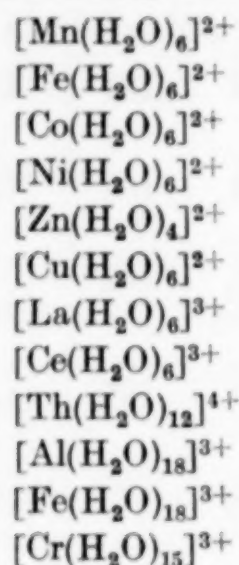
¹⁾ Hier zeigen die Dialysenkoeffizienten einen Gang. Da die Ammoniumpersulfatlösung etwas sulfathaltig war, konnte sich eine kleine Menge des Sulfatkomplexes bilden, der nun neben dem $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2]^{1+}$ -Ion in der Lösung vorhanden war.

soviel Restvalenzen besitzen, um eine bestimmte Zahl von Wassermolekülen an sich zu binden. Auffallenderweise treten bei diesen Aquoionen als Koordinationszahlen meist 6 oder ganze Vielfache dieser Zahl auf.

Einige Beispiele aus diesen beiden Gruppen seien nachstehend aufgeführt:

Gruppe I

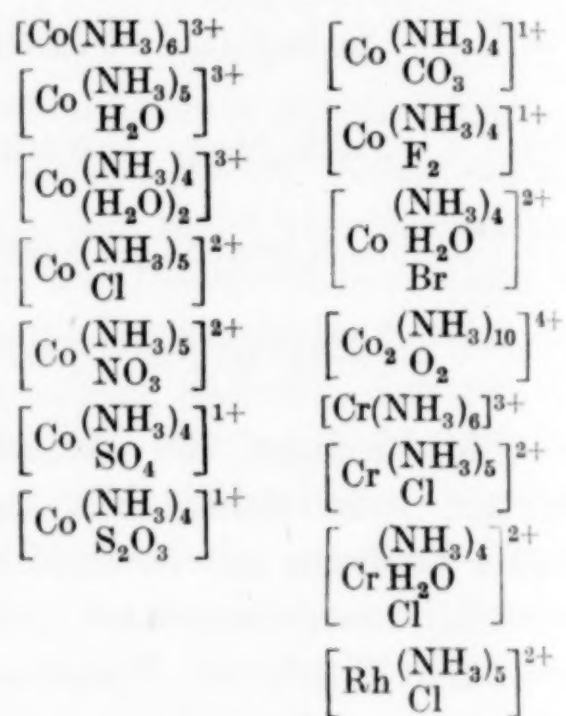
Kationen, die als Aquoionen gefunden wurden, deren Metallionen also große elektrostatische Kräfte für die Komplexbildung besitzen



usw.

Gruppe II

Kationen, deren gefundene Ionengewichte den berechneten entsprechen, die also keine Aquoionen bilden. Sie können nur mit solchen entgegengesetzt geladenen Ionen Komplexbildungen bilden, die „Restvalenzen“, d. h. große elektrostatische Kräfte besitzen

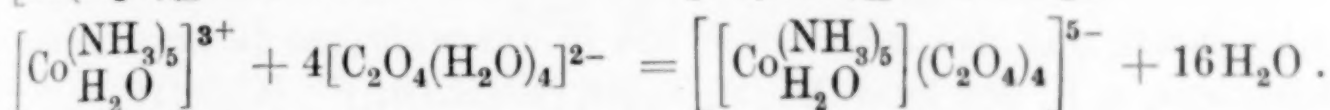
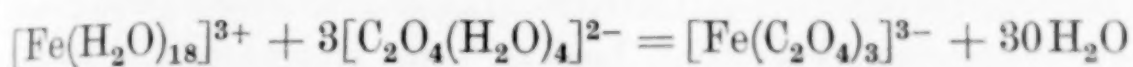


usw.

Zweifelloos ist das elektrostatische Potential der Ionen von Gruppe II so klein, daß die umgebenden dipolaren Wassermoleküle nicht gebunden werden können, während die relativ kleinen Ionen der Metalle von Gruppe I ein wesentlich größeres elektrostatisches Potential haben und infolgedessen die Fähigkeit besitzen, komplexe Aquoionen zu bilden.

Dieses elektrostatische Potential ist im Grunde nichts anderes als das, was man in der Komplexchemie mit „Restvalenzen“ zu bezeichnen pflegt. Je größer die Ladung eines Ions und je kleiner sein Radius, um so stärker sind seine „Restvalenzen“. Mit diesen elektrostatischen Kräften werden also, wenn sonst keine anderen Möglichkeiten zur Verbindungsbildung bestehen, die umgebenden Wassermoleküle mit ihren den Ionen entgegengesetzt geladenen Polen gebunden. Auf diese Weise bilden sich demnach komplexe Aquoionen.

Werden nun aber in einer Lösung geeignete, entgegengesetzt geladene Ionen in passender Konzentration zusammengebracht, so werden unter Abspaltung der gebundenen Wassermoleküle komplexe Ionen aus den beiden entgegengesetzt geladenen Komponenten gebildet¹⁾:



Man sieht, es ist nicht erforderlich, daß beide Komponenten, die eine Komplexverbindung miteinander aufbauen sollen, Aquokomplexe in wäßriger Lösung bilden müssen, also ein sehr großes elektrostatisches Potential besitzen müssen; es kann schon zur Bildung einer komplexen Verbindung kommen, wenn einer der beiden Partner mit Hilfe seiner großen elektrostatischen Kräfte, mit denen er bisher Wasser zu einem Aquokomplex gebunden hatte, unter Abspaltung dieses Wassers den entgegengesetzt geladenen Partner zu binden vermag. Es scheint auch nicht wesentlich zu sein, welcher der beiden Partner, das zukünftige Zentralion oder die Liganden, die Energie zur Verbindungsbildung aufzubringen hat; es genügt, wenn im ganzen genügend Energie für die Komplexbildung zur Verfügung steht. Dies wird durch die Existenz der neuen Klasse von Komplexverbindungen bewiesen, die sich aus komplexen Kationen, die keine Restvalenzen zur Bildung von Aquoionen besitzen, als Zentralionen und den Aquokomplexe bildenden Anionen Sulfat, Oxalat, Phosphat, Arsenat und Fluorid als Liganden zusammensetzen.

So ist auch verständlich, daß die komplexen Kationen keine neuen komplexen Anionen zu bilden vermögen mit solchen Anionen, die in wäßriger Lösung keine Aquokomplexe sind; denn keiner der beiden Partner besitzt Restvalenzen, die zur Bindung von Wasser oder zum Aufbau komplexer Ionen dienen könnten. Jedes dieser Ionen ist also in sich abgesättigt. Dagegen besitzen die Metallionen der Gruppe I, also Mn(2)-, Ni(2)-, Th(4)-, Eisen(3)-Ionen usw., relativ große elektrostatische Potentiale, was aus der Bildung von Aquo-

¹⁾ Soweit wir dies bis jetzt übersehen können, scheint die Beständigkeit eines komplexen Ions, ausgedrückt durch die Komplexkonstante, um so größer zu sein, je mehr Moleküle Wasser bei der Entstehung dieses Ions abgespalten wurden. Hierüber werden wir demnächst Näheres berichten.

ionen in wäßriger Lösung hervorgeht, sie sind also besonders gut zum Aufbau von Komplexverbindungen geeignet, bei denen sie dann als Zentralionen fungieren.

Es ergibt sich also folgender Schluß: Komplexverbindungen können sich nur bilden, wenn mindestens einer der Partner — das zukünftige Zentralion oder die zukünftigen Liganden — ein genügend großes elektrostatisches Potential besitzt, um sogenannte „Restvalenzen“ aufzubringen. Den Besitz solcher Restvalenzen erkennt man daran, daß das betreffende Ion in der wäßrigen Lösung Aquokomplexe, z. B. des Typs $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_18]^{3+}$, $[\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$, $[\text{HPO}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ usw. bildet, die sich mit Hilfe der Dialysenmethode feststellen lassen.

Der JUSTUS LIEBIG-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 1935.

Bemerkung zu der Arbeit von M. Deželič:
„Die Schmelzkurve der Mischungen von schwerem Wasser
und Wasser“¹⁾

Von A. EUCKEN und K. SCHÄFER

Vor einigen Monaten veröffentlichten wir eine ausführliche Untersuchung über das gleiche Thema wie DEŽELIČ²⁾. Zu unserem Bedauern müssen wir feststellen, daß unsere Ergebnisse nicht mit denen DEŽELIČ's übereinstimmen. Wir fanden im Gegensatz zu DEŽELIČ, dagegen im wesentlichen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen einiger amerikanischer Arbeiten, die von DEŽELIČ zwar zitiert, aber sonst in keiner Weise berücksichtigt werden:

1. Die Solidus-Liquiduslinien des Schmelzdiagramms $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ fallen keineswegs zusammen; freilich beträgt der maximale Abstand der beiden Kurven (bei einem Gehalt von etwa 42 % D_2O) nur 0,020°.

2. Der Verlauf der Schmelzkurve ist nicht geradlinig, sondern deutlich konkav gegen die Konzentrationsachse durchgebogen.

Wir gelangten zu unseren Ergebnissen in erster Linie durch eine theoretische (thermodynamische) Berechnung. Bei derselben wurde das aus D_2O , HDO und H_2O bestehende Gemisch sowohl im festen wie im flüssigen Zustand als „ideale“ Mischung (nach LEWIS) angesehen, bei welcher der Partialdruck der Einzelkomponenten proportional deren Molenbruch ist. Die Größe der Abweichungen vom idealen Verhalten konnte auf Grund der bisher vorliegenden kalorischen Meßdaten (z. B. der Verdünnungswärme) abgeschätzt werden; es ergab sich, daß dieselben praktisch nicht ins Gewicht fallen.

Tabelle 1 gibt die von uns rechnerisch erhaltenen Ergebnisse wieder³⁾.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 173.

²⁾ A. EUCKEN u. K. SCHÄFER, Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen, Fachgruppe III, Bd. 1, S. 109 (1935).

³⁾ Wegen der großen Nähe der Solidus-Liquiduslinien eignen sich dieselben nicht für eine graphische Darstellung.

Tabelle 1
Zahlenwerte für das Schmelzdiagramm $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$

Schmelztemperatur $^{\circ}\text{C}$	$\text{D}_2\text{O}\%$ -Gehalt in der flüssigen Phase	$\text{D}_2\text{O}\%$ -Gehalt in der festen Phase	Temperaturintervall Solidus-Liquidus ΔT°
0	0	0	0
0,95	21,75	22,14	0,016
1,58	37,00	37,48	0,019
1,62	38,00	38,48	0,019
1,81	42,57	43,08	0,020
2,57	62,51	62,95	0,016
3,24	81,64	81,88	0,009
3,80	100,00	100,00	0,000

Um dieselben experimentell zu kontrollieren, wurde der Erstarrungsvorgang einer 37,9%igen D_2O -Lösung durch Aufnahme der Abkühlungskurve untersucht. Es bedurfte hierzu freilich einer besonderen Apparatur und einer noch $\frac{1}{10000}$ Grad anzeigenden Thermosäule. Während der Erstarrung sank die Temperatur um einen sehr deutlich erkennbaren Betrag ($0,018^{\circ}$), der sich mit den Angaben der Tabelle befriedigend in Übereinstimmung befindet. Auch die gemessene mittlere Schmelztemperatur der genannten Mischung ($1,63^{\circ}$) entspricht den Zahlen der Tabelle.

Da Herr DEŽELIČ mit einem Quecksilberthermometer (Teilung $0,1^{\circ}$) seine Abkühlungskurven aufnahm, konnte er das kleine Kristallisationsintervall von maximal $0,02^{\circ}$ nicht erkennen.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1935.

Über die Reaktion von Titan-tetrachlorid mit Phenol

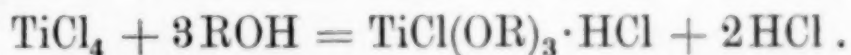
Von G. P. LUTSCHINSKY

Unter Mitwirkung von E. S. ALTMANN

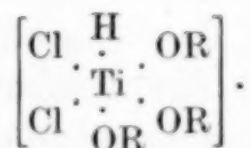
Mit einer Figur im Text

Die Reaktionen von Titan-tetrachlorid mit Phenolen sind noch nicht untersucht worden, obgleich die Fähigkeit des Titan-tetrachlorids, mit verschiedenen hydroxylhaltigen organischen Verbindungen zu reagieren, schon lange bekannt ist.

Titan-tetrachlorid reagiert mit gesättigten aliphatischen Alkoholen, wobei drei Chloratome durch Alkoxygruppen substituiert werden und die Substitutionsprodukte Salzsäuremoleküle addieren^{1) 2) 3)}:



Die Substitutionsprodukte (untersucht wurden Reaktionsprodukte mit Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol) stellen weiße kristallinische, in entsprechenden Alkoholen lösliche Substanzen vor; saure Eigenschaften kommen ihnen nicht zu, und ihr Aufbau läßt sich, wenn man in Betracht zieht, daß die Koordinationszahl des Titanatoms gleich 6 ist, durch die folgende Formel ausdrücken:



Die molekulare Leitfähigkeit der alkoholischen Lösungen dieser Substanzen zeigt ein Verhalten, das demjenigen der Lösungen von echten Salzen ganz ähnlich ist; sie wächst nämlich stark mit der Verdünnung⁴⁾.

Im Lichte wird das Titan-tetrachlorid durch Äthylalkohol bis zu Titan-trichlorid reduziert⁵⁾.

¹⁾ DEMARCAY, Compt. rend. 80 (1875), 51; Jahresbericht 1875, 462.

²⁾ DEMARCAY, Compt. rend. 110 (1890), 1368.

³⁾ A. ROSENHEIM u. SCHNABEL, Ber. 38 (1905), 2777.

⁴⁾ E. WERTYPOROKH u. B. ALTMANN, Z. phys. Chem. A. 168 (1934), 1.

⁵⁾ A. BENRATH, Z. wiss. Photogr. 14 (1922), 217.

Bei Zugabe von 15% Titan-tetrachlorid zu Allylalkohol¹⁾ erhält man eine Lösung von intensiv gelber Färbung; bei weiterer Zugabe wird eine ölige Schicht, die 28% TiCl_4 enthält, abgetrennt, wobei zum Teil Allylchlorid gebildet und auf der Oberfläche der Schicht Chlorwasserstoff abgeschieden wird. Es erfolgt hier also eine partielle Substitution der Hydroxylgruppe durch Chlor, wobei das Titan-tetrachlorid sich dem Phosphor-pentachlorid ähnlich verhält.

Bei Zugabe von Titan-tetrachlorid zu Benzylalkohol¹⁾ zeigt die spezifische Leitfähigkeit ein gleichmäßiges und sehr langsames Ansteigen; die Flüssigkeit erhält orangegelbe Färbung, und es kommt bei einer TiCl_4 -Konzentration von 0,046 Mol/Liter zur Ausfällung eines gelben Niederschlages. Bei Vergrößerung der Menge von TiCl_4 geht die Reaktion sehr stürmisch vor sich, es wird Chlorwasserstoff ausgeschieden, wobei die Hydroxylgruppe zum Teil durch Chlor substituiert wird; das dabei gebildete Benzylchlorid polymerisiert sich unter Erstarrung.

Wir sehen also am Beispiel der gesättigten, ungesättigten und aromatischen Alkohole, daß das Titan-tetrachlorid mit allen diesen Substanzen reagiert, wobei der Reaktionsverlauf in einzelnen Fällen von dem Verhältnis der Ausgangsprodukte abhängt.

Es ist anzunehmen, daß die Reaktion des Titan-tetrachlorids mit den Phenolen einen Weg einschlagen wird, der demjenigen der Reaktion mit den Alkoholen mindestens ähnlich sein wird; man kann also: 1. eine Substitution der Cl-Atome in TiCl_4 durch Phenoxylgruppen, 2. eine Substitution der Phenolhydroxyle durch Chloratome und 3. eine molekulare Addition des Phenolmoleküls an TiCl_4 erwarten.

Der Verfasser machte die Beobachtung²⁾, daß das TiCl_4 in organischer Lösung mit Phenol und Hydrochinon intensiv rote bzw. violette Färbung gibt, wobei die Intensität dieser Färbung der eingeführten TiCl_4 -Menge proportional ist. Ähnliche Färbungen ließen sich mit Chlorphenolen und Nitrophenolen erhalten.

Die vorliegende Arbeit betrifft die Reaktion von Titan-tetrachlorid mit gewöhnlichem Phenol.

Kolorimetrische Analyse des Systems: $\text{TiCl}_4\text{--C}_6\text{H}_5\text{OH}$

Wir können uns ein Urteil über den chemischen Zustand des Systems: $\text{TiCl}_4\text{--C}_6\text{H}_5\text{OH}$ bilden, weil wir, dank der Bildung einer

¹⁾ Vgl. Anmerkung 4 S. 321.

²⁾ G. P. LUTSCHINSKY, Titan-tetrachlorid 1935 (russ.).

farbigen Verbindung in diesem System, imstande sind, die Intensität der Färbung des Systems als Funktion der Zusammensetzung zu studieren.

Die Vermischung von Titan-tetrachlorid mit Phenol gibt indessen eine derart intensiv gefärbte Masse, daß die Messungen dieser Intensität unmöglich sind.

Die Messungen der Farbintensität erfolgten deswegen in Chloroformlösung (die stets eine gleiche Gewichtsmenge des zu untersuchenden Systems zu enthalten hatte).

Die zu untersuchenden Mischungen wurden folgendermaßen hergestellt. Es wurden Lösungen von Titan-tetrachlorid und Phenol in absolut wasserfreiem Chloroform von einer Konzentration von 10 g pro Liter der Lösung zubereitet. A cm³ der TiCl_4 -Lösung wurden aus der Bürette abgemessen und mit $(20 - A)$ cm³ ebenfalls aus einer Bürette abgemessener Phenollösung versetzt. Auf diese Weise wurden Lösungen erhalten, die stets 0,2 g des verschieden zusammengesetzten Systems enthielten.

Die Farbintensität wurde im DUBOSQUE'schen Kolorimeter mit einer Vergleichsflüssigkeit verglichen. Der Absorptionskoeffizient der geprüften Lösung wurde auf Grund des LAMBERT'schen Gesetzes¹⁾ nach der Formel:

$$a = \frac{a_0 \cdot h_0}{h}$$

berechnet, wo a_0 den Absorptionskoeffizienten der Standarte, h_0 die Höhe der Flüssigkeitssäule der Vergleichsflüssigkeit und h die Höhe der Flüssigkeitssäule der zu prüfenden Lösung bedeuten.

Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1

Nr.	Gew.-% TiCl_4	Gew.-% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Absorptions- koeffizient a	Nr.	Gew.-% TiCl_4	Gew.-% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Absorptions- koeffizient a
1	95,0	5,0	0,188	11	45,0	55,0	0,841
2	90,0	10,0	0,378	12	40,0	60,0	0,747
3	85,0	15,0	0,566	13	35,0	65,0	0,653
4	80,0	20,0	0,755	14	30,0	70,0	0,559
5	75,0	25,0	0,944	15	25,0	75,0	0,467
6	70,0	30,0	1,132	16	20,0	80,0	0,374
7	65,0	35,0	1,216	17	15,0	85,0	0,280
8	60,0	40,0	1,122	18	10,0	90,0	0,186
9	55,0	45,0	1,028	19	5,0	95,0	0,094
10	50,0	50,0	0,935				

¹⁾ F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie. Leipzig, 1927.

Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten a von der Zusammensetzung des Systems ist in Fig. 1 dargestellt. Die Abszisse bedeutet den Gehalt an Titan-tetrachlorid und Phenol in Gewichtsprozenten, die Ordinate den Absorptionskoeffizienten.

Wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, hat die Kurve der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Zusammensetzung des Systems ein Maximum, das 67% TiCl_4 und 33% Phenol entspricht, d. h. 50 Mol-% der einen und der anderen Komponente. Der linke Abschnitt und der rechte Abschnitt der Kurve

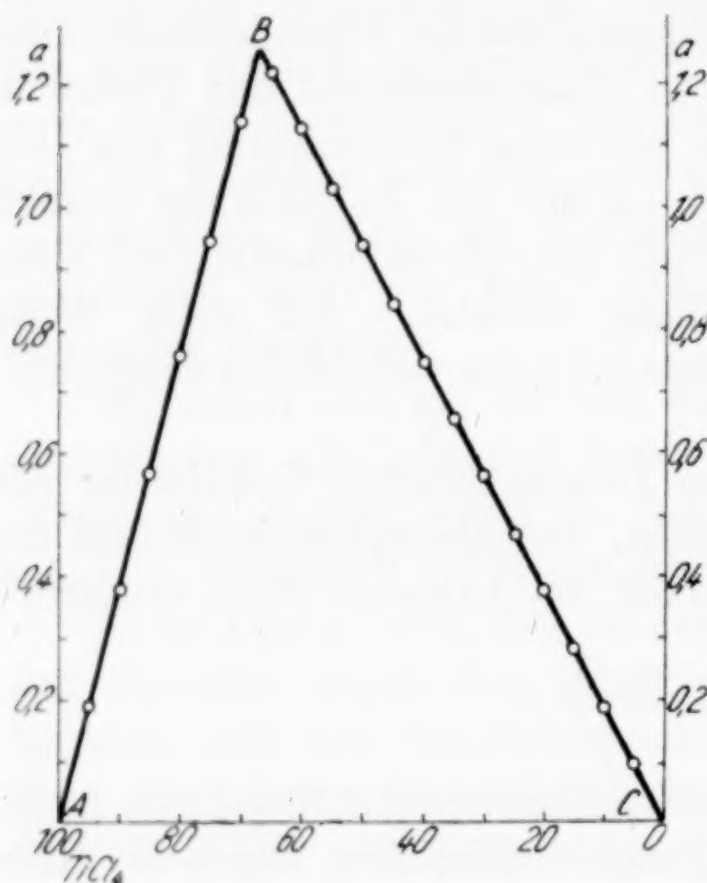


Fig. 1

bedeuten die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten des Systems von der Konzentration der gefärbten Verbindung in dem System. Da das Maximum der Absorption und auch des Gehaltes an der farbigen Verbindung auf 50 Mol-% von TiCl_4 und Phenol fällt, sind bei der Bildung der farbigen Verbindung TiCl_4 und Phenol in gleicher Anzahl von Molekülen beteiligt.

Die lineare Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von dem Gehalte des Systems an der farbigen Verbindung zeigt, daß die Lichtabsorption

seitens der Lösungen dieser Verbindung der BEER'schen Regel:

$$a = a_1 c$$

folgt, wo a_1 den Absorptionskoeffizienten pro Konzentrationseinheit und c die Konzentration der Lösung bedeutet.

Chemische Untersuchung der Reaktion des Titan-tetrachlorids mit Phenol

Beim Hinzugießen von Titan-tetrachlorid zu (kristallinischem oder geschmolzenem) Phenol kommt es in stürmischer Reaktion unter starker Erwärmung zur Bildung einer dunkelroten kristallinen Substanz und Ausscheidung von Chlorwasserstoff.

Die sich bildende dunkelrote Substanz unterliegt dabei fast immer einer Verharzung. Um dies zu vermeiden, ließen wir die Reaktion in verdünnten Lösungen vor sich gehen.

Als Lösungsmittel wurden absolut wasserfreies Chloroform und absolut wasserfreier Petroleumäther gewählt.

Gleiche Volumina der Molarlösungen von Titan-tetrachlorid und Phenol wurden in einem Kolben vermischt, wobei eine rote Flüssigkeit erhalten wurde. Das Lösungsmittel wurde dann auf dem Wasserbade vorsichtig abdestilliert, wobei auch der bei der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff partiell entfernt wurde. Beim Ausfallen der ersten Kristalle aus der Lösung wurde die Abdestillation des Lösungsmittels unterbrochen und die warme Lösung von den ausgefallenen und schon verharzten Kristallen abgetrennt. Die Lösung wurde daraufhin mit Wasser, oder, wenn nötig, mit einer Kältemischung abgekühlt und die ausgefallenen Kristalle von der Mutterlösung abgetrennt, vorsichtig gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Die abgeschiedenen Kristalle waren dunkelrot, an feuchter Luft entwickeln sie einen leichten Rauch. Durch Wasser werden die Kristalle unter Entfärbung und Bildung einer durchsichtigen Lösung zersetzt. Die Substanz zeigt einen HCl-Geruch, dies erklärt sich durch die Abscheidung von Salzsäure durch Einwirkung von feuchter Luft. Die Rauchentwicklung erklärt sich ebenfalls durch die Abscheidung von Chlorwasserstoff.

Nach Zersetzung mit Wasser wurden in der Lösung Salzsäure, Orthotitansäure und Phenol nachgewiesen.

Die zu analysierende Einwaage der Kristalle wurde in Wasser aufgelöst, mit Schwefelsäure versetzt und daraufhin die entsprechenden Bestimmungen vorgenommen [Chlor — argentometrisch nach der VOLHARDT'schen Methode, Titan — kolorimetrisch nach WELLER¹⁾ (Wasserstoffsuperoxyd) und Phenol — jodometrisch nach KOPPESCHAAR²⁾ (Bildung von Tribromphenol und Bestimmung des Bromüberschusses mit Kaliumjodid)].

Die gefundene Zusammensetzung
der Substanz:

	1	2
Ti	19,41%	19,39%
Cl	43,03%	43,10%
C ₆ H ₅ O	37,57%	37,67%

Berechnet nach der Formel
TiCl₃OC₆H₅

Ti	19,37%
Cl	43,01%
C ₆ H ₅ O	37,62%

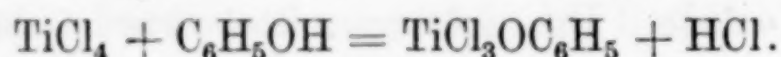
Besprechung der Ergebnisse

Die Untersuchung der Lichtabsorption in dem System TiCl₄-C₆H₅OH zeigte, daß ein Molekül Titan-tetrachlorid mit einem Molekül

¹⁾ A. WELLER, Ber. 15 (1882), 25; Z. analyt. Chem. 23 (1884), 410.

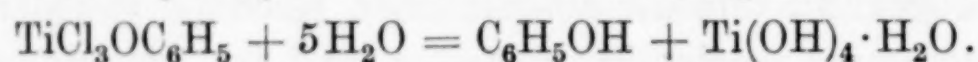
²⁾ W. KOPPESCHAAR, Z. analyt. Chem. 15 (1876), 233.

Phenol reagiert. Die chemische Analyse ergab, daß die bei der Reaktion von TiCl_4 mit Phenol gebildete Substanz eine Zusammensetzung besitzt, die durch die Formel $\text{TiCl}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ auszudrücken ist. Titan-tetrachlorid reagiert also mit Phenol nach der Gleichung:



Von der Reaktion mit gesättigten aliphatischen Alkoholen unterscheidet sich diese Reaktion dadurch, daß hier nur ein einziges Chloratom durch eine Phenoxylgruppe substituiert wird und keine Addition von Chlorwasserstoff stattfindet.

Die bei der Reaktion gebildete Substanz — Trichlortitanphenolat — erfährt eine Hydrolyse durch Wasserwirkung nach der Gleichung:



Die kolorimetrische Untersuchung der Trichlortitanphenolat-lösungen zeigte, daß die selektive Lichtabsorption durch diese Lösungen dem LAMBERT-BEER'schen Gesetze folgt. Die von uns untersuchte Reaktion kann deswegen als Grundlage für die kolorimetrische Bestimmung sowohl von TiCl_4 als auch von Phenol benutzt werden.

Moskau.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1935.

Bestimmung des spezifischen Volumens von Schmelzen bei Temperaturen bis zu 1400°

Von M. P. WOLAROWITSCH und A. A. LEONTJEW A

Mit 2 Figuren im Text

Die Untersuchung des spezifischen Volumens der Schmelzen, insonderheit der zur Unterkühlung neigenden, bietet großes Interesse vom Standpunkt der Theorie des glasartigen Zustandes von G. TAMMANN¹⁾. Außerdem kann das Studium des spezifischen Volumens der Zweistoffsysteme als eine der Methoden der physiko-chemischen Analyse²⁾ dienen, die es gestattet, eine Reihe von Schlüssen betreffs ihrer Molekularstruktur zu ziehen. In einer vorhergehenden Arbeit hat einer von uns gezeigt³⁾, daß die Isothermen des spezifischen Volumens des Systems $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--B}_2\text{O}_3$ im geschmolzenen Zustande eine starke Kontraktion bei der Zusammensetzung zeigen, bei der die Viskositätsisothermen ein Maximum haben und bei der nach PONOMAREFF⁴⁾ bestimmte chemische Verbindungen sich ausscheiden können.

In der vorliegenden Arbeit sind die für einige Salze erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt. Außerdem sind weiter unten die Messungsergebnisse des spezifischen Volumens der Schmelzen einiger Gesteinsarten angeführt. Diese Daten bieten nicht nur für die Petrologie Interesse, im Zusammenhang mit den Fragen der Genesis der Minerale (insonderheit mit der Frage der Gravitationsdifferentiation des Magmas), sondern auch für die Geophysik im Zu-

¹⁾ G. TAMMANN, Der Glaszustand, 1933; G. TAMMANN u. A. KOHLHAAS, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 49.

²⁾ Die Theorie und Methodik der physiko-chemischen Analyse hat besonders weit das Mitglied der Akademie der Wissenschaften N. S. KURNAKOW nebst seinen Schülern entwickelt. N. S. KURNAKOW, Einführung in die physiko-chemische Analyse. Leningrad 1928 (russisch).

³⁾ M. P. WOLAROWITSCH, Nachrichten der Akademie der Wissenschaften 5 (1933), 663; Acta Physicochimica U.R.S.S. 2 (1935), 695.

⁴⁾ J. PONOMAREFF, Z. anorg. Chem. 89 (1914), 383.

sammenhang mit der Theorie der Struktur der Erdrinde nach JOLY¹⁾ und HOLMES²⁾.

Schon im Jahre 1900 hat CARL BARUS³⁾ ein Verfahren zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Diabasvolumens im flüssigen Zustande angegeben. Er hat das Gestein in einem Platinprobierröhrchen geschmolzen und das Niveau der Schmelze mittels elektrischen Kontaktes bestimmt. Messungen der Dichte einiger geschmolzener Gesteinsarten bei Temperaturen bis zu 1500° nach der Methode der hydrostatischen Wägung führten DAY, SOSMAN und HOSTETTER⁴⁾ aus. Die Dichte geschmolzener Salze bei hohen Temperaturen bestimmten BRUNNER⁵⁾, LORENZ und HÖCHBERG⁶⁾, sowie JAEGER⁷⁾.

Meßmethode

Der auf dem Prinzip des Dilatometers beruhende Apparat von M. P. WOLAROWITSCH⁸⁾ wurde umkonstruiert. Das Schema der

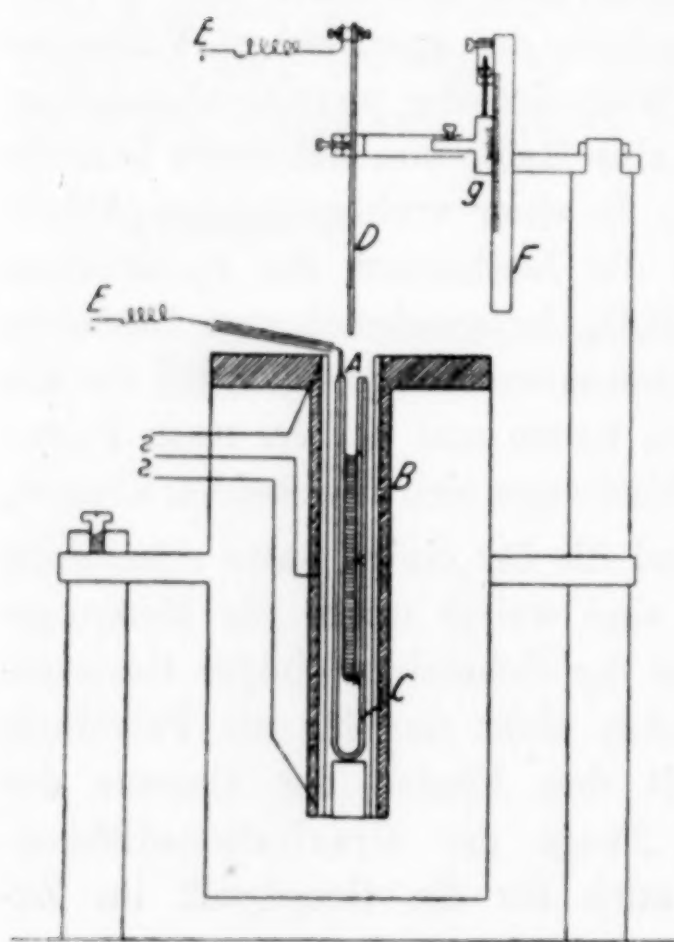


Fig. 1

Apparatur ist auf Fig. 1 gegeben. Das Platinprobierröhrchen A in der Länge von 15 cm mit einem Querschnitt von 1,14 cm² wurde in einen vertikalen Röhrenofen mit Platinwicklung gebracht. Die Probierröhre wurde kürzer und breiter gewählt als bei der ersten Arbeit in Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Reinigung derselben von den geschmolzenen Silikaten. Die Temperatur wurde mit drei Pt-PtRd-Thermoelementen gemessen, die

¹⁾ J. JOLY, The surface history of the earth. Oxford 1925, 2-nd ed. 1930.

²⁾ A. HOLMES, Journ. of Science 28 (1933), 169.

³⁾ C. BARUS, U. S. Geol. Survey Bull. 103 (1893), 25; Phil. Mag (5) 32 (1893), 296.

⁴⁾ A. DAY, R. SOSMAN u. I. HOSTETTER, Am. Journ. Science (4) 37 (1914), 1.

⁵⁾ E. BRUNNER, Z. anorg. Chem. 38 (1904), 350.

⁶⁾ R. LORENZ u. A. HÖCHBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 288.

⁷⁾ F. M. JAEGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 101 (1917), 51.

⁸⁾ M. P. WOLAROWITSCH, l. c.

an den auf der Fig. 1 mit Kreuzen bezeichneten Stellen längs des Ofens zwischen dem Probierröhrchen aus Platin und der Porzellanschutzhöhre *C* angebracht waren.

Die geschmolzene Masse füllte etwa $\frac{2}{3}$ des Probierröhrchens; das Niveau der Schmelze wurde ebenso wie in der vorhergehenden Arbeit (sowie auch in Messungen von C. BARUS) mittels elektrischen Kontaktes bestimmt, wozu der Platinstab *D* von 9 cm Länge und 2 mm Durchmesser diente. Der Moment der Berührung des Stabes mit der Schmelze konnte festgestellt werden, indem man den Ausschlag des zusammen mit der Batterie der Elemente und dem Rheostat in den Kreis *EE* eingeschalteten Galvanometers beobachtete. In dem neuen Modell des Apparates war an Stelle der Mikrometerschraube, die zur Messung der Verschiebung des Stabes diente, das in 0,5 mm geteilte Lineal *F* gebracht, welches gestattete, Ablesungen mit einer Genauigkeit bis zu 0,02 mm auszuführen. Diese Vorrichtung ermöglichte es, die Ablesungen bedeutend schneller auszuführen.

Die Berechnung des spezifischen Volumens geschah ebenso wie in der vorhergehenden Arbeit; bei den Berechnungen wurde die durch die Wärme hervorgerufene Erweiterung des Probierröhrchens berücksichtigt. Die Kontrollmessungen für $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bei Temperaturen von 970—1220° ergaben eine Übereinstimmung mit den früheren Daten¹⁾ mit einer Genauigkeit bis zu 1%. Zur Prüfung der Genauigkeit des Apparates wurden auch die spezifischen Volumen von KNO_3 gemessen, wobei ein Vergleich mit den Daten von JAEGER²⁾ innerhalb der Temperaturen von 400—540° zeigte, daß unsere Zahlen um 0,4% niedriger³⁾ liegen als die JAEGER'schen.

Die Untersuchung geschmolzener Gesteinsarten

Es wurden folgende Proben von Gesteinsarten gemessen: drei Proben des Oloneter Diabas aus Scheliki (Nr. 101, 102 und 104). Diorit aus einem Krasnouralsker Lager von Chrysotilasbest und Basalt aus Transkaukasien⁴⁾. Die chemischen Analysen dieser Ge-

¹⁾ M. P. WOLAROWITSCH, l. c.

²⁾ F. M. JAEGER, l. c.

³⁾ M. P. WOLAROWITSCH u. A. A. LEONTJEW, Mitt. der Akad. d. Wiss. U.R.S.S. 2 (1935), 535.

⁴⁾ Die Proben der Diabase wurden von Ing. J. O. BORUCHIN von der Moskauer Steingußfabrik erhalten; von denselben ist Nr. 104 das Muster eines auf der Fabrik geschmolzenen Diabases. Der Diorit wurde von W. W. ARSCHINOW und B. J. MERENKOW aus ihrer Sammlung (vgl. „Arbeiten des Instituts für angewandte Mineralogie“, Lief. 45, 1930), und der Basalt von A. A. JANUSCHKOWITSCH erhalten.

steinsarten sind in Tabelle 1 gegeben. Für die Diabase Nr. 102 und 104 fehlen Analysen; offenbar unterscheiden sie sich etwas ihrer Zusammensetzung nach von dem Diabas Nr. 101 (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1

	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CeO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Verluste b. Glühen
Basalt . .	49,03	0,57	0,29	0,89	19,25	1,56	7,68	0,16	9,61	8,84	0,38	0,84	0,75
Diorit . .	53,83	0,58	0,05	—	18,13	3,58	5,21	0,29	8,68	3,87	1,49	2,79	1,87
Diabas 101	51,63	1,98	—	0,19	12,96	4,01	11,97	0,92	8,54	4,56	1,34	2,75	—

Die Ergebnisse der Messungen des spezifischen Volumens dieser Gesteinsarten sind in Fig. 2 dargestellt. Die Kurven 1, 2 und 3 geben

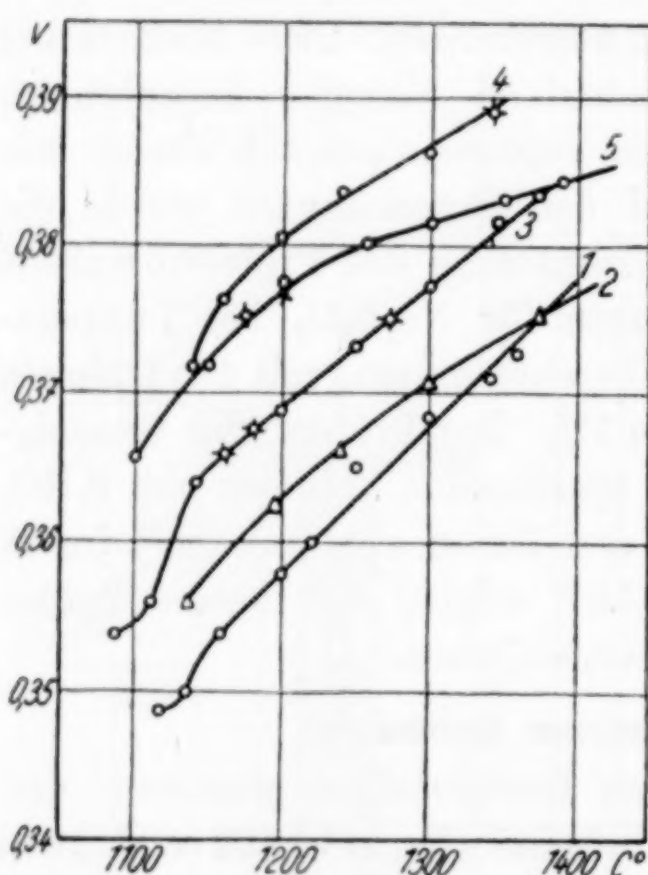


Fig. 2

die Daten für die Diabasproben Nr. 101, 102 und 104, die Kurve 4 für Basalt, und die Kurve 5 für Diorit.

Die Kreuzchen auf den Kurven 1, 3, 4 und 5 bezeichnen wiederholte Bestimmungen.

Aus der Fig. 2 sehen wir, daß in den Temperaturgrenzen von 1350—1150° der Ausdehnungskoeffizient

$$\beta = \frac{v_2 - v_1}{v_1 (t_2 - t_1)}$$

der Diabase Nr. 101 und 104 annähernd konstant ist und $2,94 \cdot 10^{-4}$ bzw. $2,35 \cdot 10^{-4}$ beträgt. Bei einer Temperatur unter 1150° steigt der Ausdehnungskoeffizient

stark an und erreicht die Werte von $7,15 \cdot 10^{-4}$ für Diabas Nr. 101, $6,9 \cdot 10^{-4}$ für Diabas Nr. 104. Es liegen Anzeichen dafür vor, daß bei niedrigeren Temperaturen, d. h. bei etwa 1100°, β wieder kleiner wird. Eine analoge Umbiegung erhielten DAY, SOSMAN und HOSTETTER¹⁾ auf ihren Volumenisobaren für Diabas bei Temperaturen von etwa 1050°; der Unterschied der Temperaturen des Biegungspunktes bei den genannten Verfassern und uns erklärt

¹⁾ A. DAY, R. SOSMAN u. J. HOSTETTER, l. c.

sich möglicherweise durch die Verschiedenheit der Zusammensetzung sowie der verschiedenen Abkühlungsbedingungen.

Die Erhöhung des Ausdehnungskoeffizienten bei der Abkühlung der Schmelzen ist zweifellos mit ihrer Kristallisation verknüpft. Interessant ist, daß bei derselben Temperatur von etwa 1150° eine starke Zunahme der Viskosität beginnt, wie das aus den von einem von uns zusammen mit D. M. Tolstoi¹⁾ ausgeführten Messungen hervorgeht. Für Diabas Nr. 102 haben wir in dem von uns gemessenen Temperaturintervall einen Biegungspunkt nicht erhalten; wahrscheinlich liegt derselbe bei einer niedrigeren Temperatur.

Aus der Untersuchung der Kurve 5 für Basalt ersehen wir, daß der Ausdehnungskoeffizient desselben sich allmählich mit der Temperatur verändert; er beträgt $9,3 \cdot 10^{-5}$ in den Temperaturgrenzen von $1400-1200^{\circ}$ und $2 \cdot 10^{-4}$ von $1200-1100^{\circ}$.

Für Diorit (Kurve 4) kann innerhalb der Temperaturgrenzen von $1350-1200^{\circ}$ β als konstant betrachtet werden, und zwar als gleich $1,63 \cdot 10^{-4}$; bei $t = 1160^{\circ}$ nimmt β den Wert von $4,64 \cdot 10^{-4}$ an. Bei Basalt und Diorit gelang es gleichfalls nicht, eine weitere Verringerung des Ausdehnungskoeffizienten bei einer Herabsetzung der Temperatur zu beobachten.

Die absoluten Werte des spezifischen Volumens erweisen sich am größten bei Diorit, etwas kleiner bei Basalt und am kleinsten bei den Diabasproben. Die Zahlen des spezifischen Volumens mit der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Gesteinsarten zu verbinden, ist in Anbetracht ihrer Kompliziertheit nicht möglich.

Die für die Diabasarten und den Basalt erhaltenen Daten besitzen eine Bedeutung für den Steinguß, da sie die Temperatur angeben, bei der die größte Kontraktion der Gußstücke stattfindet.

Eine mineralogisch - petrographische Beschreibung des Basalts ist in dem Artikel von M. P. WOLAROWITSCH²⁾, des Diorits in der Arbeit von W. W. ARSCHINOW und B. J. MERENKOW³⁾ gegeben und die der Diabase bei M. WOLAROWITSCH und D. TOLSTOI⁴⁾.

¹⁾ M. P. WOLAROWITSCH u. D. TOLSTOI, „Mineralnoje Syrje“ (russisch) 5 (1935), 25.

²⁾ M. P. WOLAROWITSCH, Arbeiten des Instituts für angew. Mineralogie Nr. 66, 1935.

³⁾ W. W. ARSCHINOW u. B. J. MERENKOW, l. c.

⁴⁾ M. P. WOLAROWITSCH u. D. M. TOLSTOI, l. c.

Untersuchung geschmolzener Salze

Es wurden die spezifischen Volumen folgender geschmolzener Salze K_2SiO_3 , NaBO_2 und $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ gemessen. Die Messungsergebnisse sind in den Tabellen 2—4 gegeben.

Tabelle 2

K_2SiO_3			
t°	v	t°	v
1. Messung		2. Messung	
1200	0,458	1100	0,447
1150	0,454	1050	0,445
1100	0,448		
1050	0,444		

Tabelle 3

NaBO_2					
t°	v	t°	v	t°	v
1250	0,566	1140	0,549	1040	0,531
1200	0,558	1100	0,540	1000	0,524

Tabelle 4

$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$					
t°	v	t°	v	t°	v
1250	0,565	1045	0,545	870	0,530
1200	0,560	1000	0,543	850	0,527
1150	0,556	950	0,538	820	0,520
1100	0,550	900	0,532		

Diese Salze gaben in den für sie gemessenen Temperaturintervallen eine lineare Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur. Daher kann man ihre Ausdehnungskoeffizienten als innerhalb dieser Grenzen konstant betrachten. Für K_2SiO_3 ist im Temperaturintervall 1200—1050°, $\beta = 2,1 \cdot 10^{-4}$, für NaBO_2 — von 1300—1000°, $\beta = 3,2 \cdot 10^{-4}$ und für $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — von 1250—850°, $\beta = 1,8 \cdot 10^{-4}$. Das spezifische Volumen des $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ist etwas größer, als das des $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Der Ausdehnungskoeffizient des $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ist aber viel niedriger als der des Borax. Für $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ist im Temperaturintervall 1305—859° der Ausdehnungskoeffizient¹⁾ $\beta = 2,6 \cdot 10^{-4}$.

¹⁾ M. P. WOLAROWITSCH, l. c.

Moskau, Institut für angewandte Mineralogie, Technologische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1935.

Die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisensalze

Von N. JERMOLENKO und E. NOWIKOWA

Ungeachtet der relativ großen Anzahl der diesbezüglichen Arbeiten bestehen hinsichtlich der Kinetik und des Mechanismus des Zersetzungsprozesses des H_2O_2 mit Eisensalzen nicht wenig Schwierigkeiten, da es nur in Einzelfällen gelungen ist, die Zwischenprodukte auszuscheiden und auf diese Weise die einzelnen von der Reaktion zu passierenden Stadien festzustellen. Aber auch das kann meistens nur bei Einführung nicht eines, sondern mehrerer Katalysatoren erreicht werden.

Im einzelnen gelang es in letzter Zeit KONOWALOWA¹⁾, im Zersetzungsprozeß von H_2O_2 mit Eisensulfat (FeSO_4) und Natrium-Wolframat als Zwischenprodukt Natrium-Perwolframat (Na_2WO_8) abzuscheiden.

Trotzdem bedarf die Frage, in welcher Form sich die katalytische Wirkung des Eisens offenbart; d. h. ob diese Wirkung ausschließlich von den Ionen des Eisens, wie das aus Arbeiten SPITALSKI's²⁾ und seiner Schule hervorgeht, abhängt, oder ob die ins System in Gestalt nicht dissoziierter Moleküle oder in kolloidem, grobdisperssem Zustand einzuführenden eisenhaltigen Verbindungen analoge Wirkungen besitzen, worauf eine Reihe von Forschern, wie L. BOHNSON und A. C. ROBERTSON³⁾, sowie DUCLAUX⁴⁾ hinweisen.

Eine gewisse Lösung der gestellten Frage könnten wir offenbar erreichen, indem wir den Zusammenhang zwischen der katalytischen Zersetzung des H_2O_2 mit äquivalenten Quantitäten der Eisenverbindungen und ihrer Löslichkeit feststellen. Zum Studium dieser Frage wurde vorliegende Untersuchung unternommen.

¹⁾ W. A. KONOWALOWA, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 81.

²⁾ E. I. SPITALSKI u. N. N. PETIN, Z. phys. Chem. **133** (1924), 161; E. I. SPITALSKI, N. N. PETIN u. E. I. BUROWOI, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. [russ.] **60** (1928), 1271, 1292, 1317.

³⁾ L. BOHNSON, Journ. phys. Chem. **25** (1920), 19; L. BOHNSON u. A. ROBERTSON, Journ. Am. chem. Soc. **45** (1923), 2493; A. C. ROBERTSON, Journ. Am. chem. Soc. **47** (1925), 1299.

⁴⁾ I. DUCLAUX, Compt. rend. **145** (1907), 802; **146** (1908), 120; Bull. Soc. chim. France (4) **31** (1922), 961; Journ. chim. physique **20** (1923), 18.

Experimenteller Teil

Es wurden folgende Eisensalze untersucht:

1. FeCl_3 .
2. $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
3. $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2$.
4. FePO_4 .
5. $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Arbeitsmethode. Zur Darstellung der oben angeführten Eisenverbindungen wurden jedesmal 3 cm^3 n/1 einer FeCl_3 -Lösung genommen und mit dem entsprechenden Reagens gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde abzentrifugiert und mit 0,2 n- NH_4Cl -Lösung gewaschen.

Zum gereinigten Niederschlag wurden bis 10 cm^3 Wasser und 10 cm^3 1,75%iges H_2O_2 hinzugezogen. Nach halbstündigem periodischen Durchschütteln wurde der Niederschlag schnell abfiltriert und die ersten Portionen des Filtrats entfernt, während die Bestimmung der Konzentration des H_2O_2 in der übrigen Masse des Filtrats durch Titrieren mit 0,1 n- KMnO_4 stattfand.

Die Ergebnisse der katalytischen Zersetzung des H_2O_2 mit Eisenverbindungen und der Zustand der letzteren in bezug auf ihre Löslichkeit sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1
Die Katalyse dauerte 30 Minuten

Nr.	Katalysator	Löslichkeit in H_2O	Literatur	Zustand der Eisen- verbindungen	% der katalyt. Zer- setzung des H_2O_2
1	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1,51 \cdot 10^{-4} \text{ g/Liter}$	G. ALMKWIST, Z. anorg. Chem. 103 (1918), 242	Gel	~ 100
2	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	nicht löslich	GMELIN's Handbuch	Gel	100
3	FeCl_3	479 g/kg Lösung	LANDOLT- BÖRNSTEIN Tabellen	Molekular, teilweise kolloid-löslich	84,4
4	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$	nicht löslich	—	Niederschlag	17,7
5	FePO_4	$0,016 \text{ P}_2\text{O}_5/\text{Liter}$	GMELIN's Handbuch d. anorg. Chemie	Niederschlag	nicht zersetzt

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist der Grad der katalytischen Zersetzung des H_2O_2 mit gleiche Mengen Fe enthaltenden Eisen-

verbindungen nicht derselbe. Kolloide Formen der Eisenverbindungen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ erwiesen sich katalytisch am aktivsten und zersetzten H_2O_2 bis 100%. Weniger aktiv ist Eisen in molekular-ion.-disperssem Zustand des FeCl_3 (zersetzt 84,4% des H_2O_2). Das basische Salz des Eisenacetats zersetzt H_2O_2 noch schlechter. Das schwerlösliche FePO_4 ist überhaupt nicht aktiv.

Die größte Menge freier Fe^{+++} -Ionen haben wir in der Lösung FeCl_3 , jedoch nimmt dieses Salz seiner katalytischen Aktivität nach zwischen den unlöslichen und kolloid-löslichen Eisenverbindungen einen Mittelplatz ein.

Aber sogar in diesem Fall können wir, wenn die Leichtigkeit hydrolytischer Zersetzung des Eisenchlorids berücksichtigt wird: $\text{FeCl}_3 + 3\text{HOH} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ — schwerlich sagen, in welcher Form das Eisen die größte katalytische Aktivität äußert, ob als Fe^{+++} oder in Form des kolloiden Komplexes $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n\text{Fe}_m^{+++} + 3\text{Cl}_m^-$.

Die höchste katalytische Aktivität des speziell vorbereiteten und nur gewaschenen, nicht aber dialysierten Eisenoxydhydrats (Tabelle 1), spricht mehr zugunsten kolloider Verbindungsform. Der kolloiden Natur des Eisenkatalysators schreiben auch L. BOHNSON und ROBERTSON und zum Teil SPITALSKI ihre katalytische Aktivität zu.

Hier entsteht aber eine zweite Frage, ob diese Aktivität nur der bedeutenden Oberfläche des eisenhaltigen Gels (oder Sols) zu verdanken ist, oder ob in diesem Fall das durch Adsorption gebundene Ion- Fe^{+++} auf der Oberfläche der kolloiden Teilchen des Eisenoxydhydrats oder Berlinerblaus die Hauptrolle spielt.

In letzterem Fall könnte das adsorbierte Ion- Fe^{+++} als katalytisches Zentrum betrachtet werden, wobei das Eisenion die Größe seiner Ladung durch Passieren seiner peroxyden Zwischenformen periodisch zu ändern fähig ist.

Zur Lösung der gestellten Frage wurden zwei Versuche durchgeführt: 1. Zersetzung des H_2O_2 mit im Verlauf von 10 Tagen dialysiertem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und 2. Zersetzung des H_2O_2 mit Hilfe des mit NH_4Cl nur gewaschenen, nicht aber dialysierten $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Um im letzteren Falle $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in gleichem Alter mit dem dialysierten zu haben, wurde der Niederschlag gleichfalls im Verlauf von 10 Tagen in destilliertem Wasser gehalten. Die Resultate des Versuchs bringt Tabelle 2.

Diese Versuche haben gezeigt, daß nicht-dialysiertes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ anderthalbmal besser als dialysiertes, mit ihm im gleichen Alter

stehendes, das H_2O_2 zersetzt. Am aktivsten ist nicht-dialysiertes, frisch zubereitetes Eisenoxydhydrat.

Tabelle 2

	Alter des Gels	% der Zersetzung des H_2O_2
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ dialysiert	10 Tage	58,9
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ nicht dialysiert	10 Tage	85,85
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ nicht dialysiert	frisch zubereitet	~ 100,0

Somit ist die kolloide Form mit durch Adsorption gebundenen Eisenionen katalytisch am aktivsten.

Uns scheint, daß die kolloiden Eisenverbindungen deshalb katalytisch aktiv sind, weil sie als diejenigen Träger erscheinen, an denen auf Grund der Adsorptionsregel von FAJANS¹⁾, sowie von VOLMER und WEBER²⁾ die Ionen des Fe^{+++} adsorbiert werden, welche an diesem Träger aktive, den Zersetzungsprozeß des H_2O_2 beschleunigende Eisenzentren bilden. Die katalytische Beschleunigung ist in diesem Fall offenbar mit Schwankungen der Ladungsgröße des adsorbierten Ions und etwaiger Bildung einer wenig haltbaren Zwischenform verbunden^{3) 4)}.

Schlußfolgerungen

1. Die katalytische Aktivität der Eisenverbindungen ist in bezug auf Zersetzung des H_2O_2 ihrer Löslichkeit und dem Grad ihrer Dissoziation nicht proportional.

2. Am meisten katalytisch aktiv sind nicht die molekularlöslichen, sondern die kolloiden Formen der Eisenverbindungen.

3. Die größte katalytische Aktivität in bezug auf H_2O_2 muß dem an der Oberfläche des Trägers, des eisenhaltigen Gels (Sols), durch Adsorption gebundenen Fe^{+++} -Ion zugeschrieben werden.

¹⁾ K. FAJANS u. K. v. BECKERATH, Z. phys. Chem. **97** (1921), 478.

²⁾ M. VOLMER u. A. WEBER, Z. Physik **119** (1926), 282, 292.

³⁾ K. G. STERN, Biochem. Ztschr. **234**, 116; Z. phys. Chem. **199** (1931), 169; L. MICHAELIS u. K. G. STERN, Biochem. Ztschr. **240** (1931), 192.

⁴⁾ N. JERMOLENKO, E. NOWIKOWA u. W. GUTERMANN, Sammlung der Arbeit. Chem. Inst. Weißruss. Wiss. Akad. **1** (1935), 114.

Minsk, Aus dem Laboratorium für Kolloidchemie der Weißrussischen Akademie der Wissenschaft und der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. November 1935.

Die Häufigkeiten der seltenen Erden in Meteoriten

Von IDA NODDACK

Mit 2 Figuren im Text

In einer früheren Arbeit¹⁾ über die Häufigkeiten der chemischen Elemente wurde zum ersten Male gezeigt, daß seltene Erden in den Meteoriten vorkommen. Es wurden damals Einzelwerte für die Konzentrationen von Sc, Y, Ce, Nd und Sm in Steinmeteoriten gegeben. In Eisenmeteoriten konnten damals nur 3 dieser Erden nachgewiesen, nicht aber quantitativ bestimmt werden, während in der dritten Phase der Meteoriten, dem Troilit, keine Spur von Erden festzustellen war.

Es sollte nun untersucht werden, ob sämtliche bekannten 16 Erden — Scandium (21), Yttrium (39), Lanthan (57), Cer (58), Praseodym (59), Neodym (60), Samarium (62), Europium (63), Gadolinium (64), Terbium (65), Dysprosium (66), Holmium (67), Erbium (68), Thulium (69), Ytterbium (70) und Cassiopeium (71) — in Meteoriten vorkommen, und die Konzentrationen der einzelnen Erden sollten möglichst genau bestimmt werden. Die Erden sollten mit exakten Werten in die von uns aufgestellte Kurve der meteoritischen Häufigkeiten der chemischen Elemente eingeordnet werden.

Für die im Jahre 1930 aufgestellte Kurve waren die Werte für 11 der Erden aus ihrem für die Erdoberfläche angenommenen²⁾ Verhältnis zu den 5 Erden, deren Häufigkeit in Steinmeteoriten wir bestimmt hatten, abgeschätzt worden.

Im Laufe der letzten 3 Jahre gelang es, sämtliche 16 Erden in mehreren Meteorsteinen nachzuweisen und die mittleren Häufigkeiten der einzelnen Erden an Gemischen aus einer größeren Zahl von Steinmeteoriten quantitativ zu bestimmen³⁾. Auch in Eisenmeteoriten ließen sich fast alle Erden nachweisen und quantitativ bestimmen.

¹⁾ IDA u. WALTER NODDACK, Die Häufigkeit der chemischen Elemente. Naturwiss. 18 (1930), 757.

²⁾ Vgl. V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN, Geochemische Verteilungsgesetze III, Osloer Akad. Ber. 1924, Nr. 5.

³⁾ In einer vor einem Jahr veröffentlichten Arbeit über „Die geochemischen Verteilungskoeffizienten der Elemente“ wurden die Resultate dieser Unter-

Schon die ersten Untersuchungen zeigten, daß die Hauptmenge der seltenen Erden in den Steinmeteoriten enthalten ist, während ihre Konzentration in Eisenmeteoriten nur einige Prozente davon beträgt. Es handelt sich jedoch in beiden Fällen um sehr kleine Konzentrationen. Unsere früheren Untersuchungen hatten ergeben, daß der Gehalt der Steinmeteorite an einzelnen Erden mit gerader Ordnungszahl 1 bis 4mal 10^{-6} beträgt, die Konzentration der damals nicht erfaßten ungeradzahligen Erden mußte noch geringer sein.

Bevor nun die Methoden zur quantitativen Gewinnung derartig kleiner Beimengungen besprochen werden, soll kurz auf das Material an Meteoriten eingegangen werden, das für diese Untersuchungen zur Verfügung stand.

I. Chemische Gewinnung der Erden aus Meteoriten

1. Meteoritenmaterial

Von den untersuchten Meteoriten wurden die meisten gekauft, einige wurden durch Tausch erworben, mehrere waren als Geschenke zur Verfügung gestellt worden. Die ersten Untersuchungen wurden an einzelnen Meteoriten vorgenommen. Wegen der geringen Konzentration der Erden in den Meteoriten mußten verhältnismäßig große Mengen in Arbeit genommen werden — so wurden z. B. von Stein Nr. 8, Tennasilm, etwa 200 g verarbeitet. Da nun aber die Meteorite ein teures und kostbares Material darstellen, und da es vor allem auf die mittlere Häufigkeit der Erden in einer großen Zahl von Meteoriten ankam, wurden die weiteren Untersuchungen an Gemischen ausgeführt. Die untersuchten Meteorite sind in der Tabelle 1 verzeichnet. Spalte 1 enthält die Nummer der Steine und Eisen, Spalte 2 die verarbeiteten Mengen, Spalte 3 die Fundorte und Falljahre bzw. Fundjahre.

Die Meteorite erfahren beim Durchgang durch die Atmosphäre oberflächlich Schmelzungen, die man an dem Vorhandensein einer „Rinde“ erkennt. In dieser Rinde kann durch partielle Verdampfung eine Veränderung des Konzentrationsverhältnisses der Elemente eingetreten sein. Daher wurde bei allen Meteoriten diese Rinde mechanisch entfernt. Mit der Entfernung dieser äußeren Schicht wurde gleichzeitig die Gefahr vermindert, daß man bei der Bestimmung der meteoritischen Elemente irdische Substanzen mitfaßte, die durch langes Liegen an der Erdoberfläche eingeschleppt waren.

suchungen in einer vorläufigen Auswertung innerhalb einer Kurve der meteoritischen Häufigkeiten der Elemente ohne Erläuterung bereits wiedergegeben [Svensk Kem. Tidskr. 46 (1934), 173].

Tabelle 1
Untersuchte Meteoriten

1	2	3
Nr.	Menge des entrindeten Materials in g	Fallort und Fallzeit (Fundjahr)
I. Steine		
Serie I		
1	15,6	Pultusk, Polen, 1868
2	17,5	Mocs, Ungarn, 1882
3	16,6	Farmington, Kansas, 1890
4	16,4	Holbrook, Arizona, 1912
5	13,1	L'Aigle, Frankreich, 1803
6	21,3	Stannern, Mähren, 1808
7	19,8	Bluff, Texas, 1888
8	23,0	Tennasilm, Rußland, 1872
	143,3	
Serie II		
9	10,2	Kernouvre, Frankreich, 1869
10	5,8	Alfianello, Italien, 1883
11	6,7	Juvinas, Frankreich, 1821
12	23,5	Tabory, Rußland, 1887
13	5,5	Fisher Polk Co., Minnesota, 1894
14	4,3	St. Mesmin, Frankreich, 1866
15	22,1	Dhurmsala, Indien, 1860
16	31,2	Vigarano, Italien, 1910
17	12,7	Mount Browne, N. S. Wales, 1902
18	5,3	Homestead, U.S.A., 1875
19	18,0	Ergheo, Ital. Somali, 1889
20	14,3	Saline Township, Kansas, 1898
21	21,5	Long Island, U.S.A., 1891
22	5,4	Soko Banja, Serbien, 1877
	186,5	
II. Eisen		
1	110,5	Toluca, Mexiko, (1776)
2	98,0	Canon Diablo, U.S.A., (1891)
3	64,3	(Mukerup, S.-W.-Afrika, (1899)
4	113,0	El Inka, Chile, (1903)
5	122,0	Cape York, Grönland, (1898)
6	105,6	Augustinowka, Rußland, 1890
7	36,6	Forsyth Georgia, U.S.A., 1891
	650,0	

Die meisten Meteorsteine enthalten metallisches Eisen in Form von Körnern. In der vorliegenden Untersuchung sollte nun die Häufigkeit der Erden in den Phasen Stein und Eisen einzeln festgestellt werden. Daher mußte das Eisen, soweit wie möglich, entfernt werden. Die entrindeten Meteorsteine wurden im Vakuum getrocknet, gewogen und im Stahlmörser gepulvert. Dann wurden

die größeren Eisenteile abgesiebt und die kleineren mit einem schwachen Magneten ausgelesen. Auf diese Weise ließ sich das metallische Eisen fast vollständig entfernen.

2. Anreicherungsverfahren

Der Hauptteil der Erden ist, wie schon anfangs erwähnt, in den Steinmeteoriten enthalten. Steinmeteorite sind ein Gemisch von etwa 20 verschiedenen Mineralien. Sie bestehen in der Hauptsache aus Magnesiummetasilikat, in dem ein erheblicher Prozentsatz Mg durch Fe vertreten ist. Ein kleiner Teil des Mg im Silikat ist durch Ca, Al und Na ersetzt. Außerdem enthalten die Meteorsteine eine große Anzahl anderer Elemente in zwar kleiner Konzentration, die aber immerhin noch größer ist als die der seltenen Erden. Wenn man also aus Meteorsteinen ein Präparat herstellen will, in dem die Erden eine merkliche Konzentration besitzen, so muß man alle diejenigen Elemente entfernen, die in größerer Konzentration als die Erden selbst im Meteoriten enthalten sind.

In Tabelle 2 sind die Elemente, die im Steinmeteoriten in größerer Konzentration als 10^{-6} vorkommen, nach ihrem Gehalt geordnet angegeben, und zwar gibt Spalte 3 die Massenhäufigkeit dieser Elemente wieder.

Eine kurze Überlegung an Hand der Tabelle 2 zeigt, daß man zur quantitativen Gewinnung aller Erden aus den Meteoriten nicht die analytisch-präparativen Methoden anwenden kann, die sonst für eine direkte Abtrennung der Erden gebräuchlich sind.

Nehmen wir z. B. an, eine ungeradzahlige Erde befinde sich zu $1 \cdot 10^{-7}$ Mol in 1 Mol meteorischer Substanz. Will man diese Erde mit einer Genauigkeit von 5% durch eine Fällungsmethode erfassen, so muß, wenn man 1 Mol des Meteors in 1 Liter löst, die Löslichkeit der zu fällenden Erdenverbindung kleiner als $5 \cdot 10^{-9}$ Mol/Liter sein. Derartig geringe Löslichkeiten werden bei Erdenverbindungen kaum vorkommen. Aber angenommen, man hätte eine derartig schwer lösliche Verbindung hergestellt, so würde es wegen der außerordentlich kleinen Menge und der geringen Teilchengröße kaum möglich sein, einen solchen Niederschlag für sich allein durch Filtration zu gewinnen. Man muß daher den Hauptteil der Fremdsubstanzen des Meteoriten durch Destillation oder auswählende Löslichkeit entfernen und beim Fällern die Erden durch großen Überschuß anderer Niederschläge mitreißen, da die Erfahrung gezeigt hat, daß man Stoffe in

Tabelle 2

Mittlere Zusammensetzung der Steinmeteoriten¹⁾
 Massenhäufigkeit der Elemente, die mehr als 10^{-6} betragen,
 mit Ausnahme der seltenen Erden

I	II	III	I	II	III
Ordnungs- zahl	Element	Mittlerer Gehalt	Ordnungs- zahl	Element	Mittlerer Gehalt
8	O	$4,204 \cdot 10^{-1}$	40	Zr	$1,0 \cdot 10^{-4}$
14	Si	$2,143 \cdot 10^{-1}$	38	Sr	$7,2 \cdot 10^{-5}$
12	Mg	$1,590 \cdot 10^{-1}$	32	Ge	$3,3 \cdot 10^{-5}$
26	Fe	$1,276 \cdot 10^{-1}$	33	As	$2,0 \cdot 10^{-5}$
16	S	$2,01 \cdot 10^{-2}$	56	Ba	$2,0 \cdot 10^{-5}$
20	Ca	$1,92 \cdot 10^{-2}$	74	W	$1,8 \cdot 10^{-5}$
13	Al	$1,61 \cdot 10^{-2}$	4	Be	$1,0 \cdot 10^{-5}$
11	Na	$7,18 \cdot 10^{-3}$	3	Li	$5,0 \cdot 10^{-6}$
24	Cr	$5,0 \cdot 10^{-3}$	82	Pb	$5,0 \cdot 10^{-6}$
19	K	$2,63 \cdot 10^{-3}$	37	Rb	$4,5 \cdot 10^{-6}$
25	Mn	$2,05 \cdot 10^{-3}$	50	Sn	$4,0 \cdot 10^{-6}$
22	Ti	$2,10 \cdot 10^{-3}$	30	Zn	$3,4 \cdot 10^{-6}$
28	Ni	$2,01 \cdot 10^{-3}$	42	Mo	$2,5 \cdot 10^{-6}$
17	Cl	$9,04 \cdot 10^{-4}$	41	Nb	$2,0 \cdot 10^{-6}$
15	P	$5,06 \cdot 10^{-4}$	90	Th	$2,0 \cdot 10^{-6}$
6	C	$3,4 \cdot 10^{-4}$	29	Cu	$1,55 \cdot 10^{-6}$
23	V	$3,0 \cdot 10^{-4}$	35	Br	$1,0 \cdot 10^{-6}$
27	Co	$1,81 \cdot 10^{-4}$	72	Hf	$1,0 \cdot 10^{-6}$

kleiner Konzentration durch ähnlich gebaute Niederschläge mitreißen kann, auch wenn ihr Löslichkeitsprodukt noch längst nicht erreicht ist.

Nach diesen Gesichtspunkten wurde die für Meteoriten geeignete Methode zur Anreicherung der Erden ausgearbeitet. Zahlreiche Einzelversuche, die nicht zum Ziele führten, sollen hier übergangen werden.

Als einzig brauchbare schwer lösliche Verbindungen sämtlicher 16 Erden erwiesen sich die Hydroxyde, die gewöhnlich durch Ammoniak gefällt wurden. Die Fällung erfolgte stets in der Hitze und filtriert wurde erst nach längerem Stehen (mindestens 1 Tag). Der Niederschlag durfte nicht zur Abkürzung der Arbeitszeit abgenutscht werden, sondern wurde auf einem quantitativen Filter sorgfältig abfiltriert. — Das Mitreißen der Erden durch das in großem Überschuß vorhandene Eisenhydroxyd war bei den ersten Fällungen aus großen Lösungsmengen von Vorteil, denn das Löslichkeitsprodukt der Erdenhydroxyde war hier sicherlich noch nicht erreicht. Vergleichs-

¹⁾ Die Werte dieser Tabelle sind der Arbeit von I. u. W. NODDACK, Naturwiss. 18 (1930), 757 entnommen.

versuche zeigten, daß bei dieser Arbeitsweise die Erden quantitativ mit dem Fe gefällt werden.

Bei der Weiterverarbeitung dieser Ammoniakfällung galt es, eine Methode zur Abtrennung des etwa 10000fachen Überschusses an Fe von den Erden zu suchen.

Es wurde die Ausschüttlung des Fe^{+++} als Chlorid aus salzsaurer Lösung durch Äther gewählt und durch Vergleichsversuche erprobt. Es zeigte sich, daß bei der üblichen Arbeitsweise — Schütteln der eisgekühlten Lösung der Eisen- und Erdenchloride in konzentrierter HCl mit an HCl gesättigtem eisgekühltem Äther, wobei das Ferri-chlorid in den Äther übergeht — die Erden quantitativ in der wäßrigen Phase bleiben, aus der sie durch NH_3 wieder ausgefällt werden. Gelangt man bei der weiteren Anreicherung der Erden zu immer kleineren Präparaten, so kann man zur Beseitigung der letzten Fe-Reste statt der Chloride die Rhodanide mit Äther ausschütteln, da man an der blutroten Farbe des Fe-Rhodanids die letzten Spuren von Fe leicht erkennen und so das Ende der Ausschüttelungen festlegen kann.

Wie für Eisen, so mußten auch für die übrigen in Tabelle 2 aufgezählten Elemente geeignete Abtrennungungsverfahren durch Blindversuche erprobt werden, denn nur durch sorgfältig durchgeführte Blindversuche kann man entscheiden, ob ein Trennungungsverfahren zur quantitativen Gewinnung von Elementen, die in so geringer Konzentration wie die seltenen Erden in Meteoriten vorliegen, geeignet ist. Einige dieser Versuche, deren Resultate nicht voraus-zusehen waren, sollen hier angeführt werden.

Zur schnellen Abtrennung der Erden von Al, Be, Cr, Mn und einigen anderen Elementen könnte man eine oxydierende Alkali-schmelze anwenden, wenn die Erden beim Lösen der Schmelze alle und quantitativ im Rückstand blieben. Aus einigen Angaben der Literatur war anzunehmen, daß dies nicht der Fall sein würde, doch stimmen die Angaben nicht überein. So gibt F. PETERS in Gmelin-Kraut, Bd. VI, Abt. 1, S. 562 an, daß sich $\text{La}(\text{OH})_3$ in Alkali-hydroxyd löst. G. v. HEVESY sagt in seinem Buch „Die seltenen Erden vom Standpunkt des Atombaues“ S. 51: „Die Alkalien fällen auch bei Gegenwart von Ammonsalzen die seltenen Erden voll-ständig“, fährt aber dann fort: „Ferner ist das $\text{Sc}(\text{OH})_3$ bereits in einem geringen Überschuß von KOH löslich und ein solches Ver-halten wird man vermutlich schon bei den letzten, nur wenig unter-suchten Lanthaniden bereits angedeutet finden“.

Es wurde daher eine Reihe von Versuchen über die Löslichkeit von Erdenhydroxyden in Alkalihydroxyd angestellt. Dabei ergab sich, daß beim Schmelzen von Gemischen reiner Erdenhydroxyde mit Alkali und Lösen der Schmelze in Wasser in der Tat einige Erden in sehr kleiner Menge in der Lösung vorhanden sind, vor allem Sc, Cp und Yb in abnehmender Konzentration, wenn gleiche Mengen der einzelnen Erden der Schmelze unterworfen waren. Die Löslichkeit hängt von der Art des Schmelzens und von der Konzentration der Lauge ab. Befinden sich die Erden in einem Überschuß von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, so ist ihre Löslichkeit in der Lösung der Schmelze erheblich geringer¹⁾.

Diese sehr geringe, aber für einzelne Erden verschiedene Löslichkeit macht die Anwendung der Alkalischmelze zur Anreicherung der Erden aus Steinmeteoriten ungeeignet.

Behandelt man Gemische von Hydroxyden, die viel Eisen und Al und daneben einige Prozente Erden enthalten, mit kalter verdünnter Natronlauge (0,1—0,5% NaOH), so läßt sich das Al fast quantitativ herauslösen, ohne daß ein Erdenverlust des Niederschlags eintritt.

Es ist daher zulässig, im Gange der Anreicherung der meteoritischen Erden das Al durch seine Löslichkeit in verdünnter NaOH abzutrennen, wenn die Erden als Hydroxydniederschläge in einem Überschuß von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vorliegen.

Auch für die übrigen häufigeren Elemente der Meteoriten wurden Abtrennungsverfahren einzeln ausprobiert, indem jeweils ein charakteristisches Erdengemisch mit dem betreffenden Element gemischt und dann letzteres wieder abgeschieden wurde. — Den Einzelversuchen folgte ein vollständiger Modellversuch, der in Abschnitt 4 beschrieben wird.

3. Prüfung der Chemikalien und Gefäße

Da es sich bei der Gewinnung der 16 Erden aus Meteoriten um die quantitative Erfassung sehr kleiner Beimengungen handelte, mußte besonders darauf geachtet werden, daß nicht bei der Aufarbeitung der Meteoriten durch die Chemikalien, Gefäße usw. Erden in einer Menge „eingeschleppt“ wurden, die mit der nachzuweisenden kommensurabel war. Mit diesem Störungsfaktor mußte gerechnet werden, da wir ja wissen, daß sich bei Verwendung genügend großer

¹⁾ Die Löslichkeit einzelner Erden in Alkalihydroxyd wird z. Z. näher untersucht.

Ausgangsmengen nach den bisherigen Erfahrungen wahrscheinlich alle Elemente in allen Materialien nachweisen lassen¹⁾. Daher wurden alle verwendeten Platin-, Glas- und Quarzgefäße sorgfältig gereinigt und bei allen Untersuchungen immer dieselben Gerätschaften verwandt. Die Säuren, der Ammoniak und der Äthyläther wurden als chemisch rein bezogen und in einer Destillationsapparatur aus Platin gereinigt. Bei den nicht destillierbaren Chemikalien und bei den Substanzen, die für das in Abschnitt 4 beschriebene Meteorsteinmodell gebraucht wurden²⁾, wurde versucht, aus diesen Substanzen Erden bis zum Nachweis anzureichern. Schließlich wurde mit den in Tabelle 4 angegebenen Mengen des Modellversuches ohne Erdenzusatz das ganze dort beschriebene Anreicherungsverfahren durchgeführt und das so gewonnene Endpräparat röntgenspektroskopisch geprüft. Es ergab sich, daß bei diesem Blindversuch und bei den einzelnen Reinheitsprüfungen keine Erden sichtbar wurden, daß also von keiner Erde ein Betrag eingeschleppt wurde, der größer war als $5 \cdot 10^{-9}$ des Ausgangsmaterials.

4. Modellversuch

Zur Ausführung des Modellversuches wurde aus erdenfreien (vgl. Abschnitt 3) Chemikalien ein meteorsteinähnliches Gemisch hergestellt. Diesem Gemisch wurde eine künstliche Erdenmischung in kleiner Menge zugefügt und dann wurde versucht, diese Erden durch einen kombinierten Arbeitsgang quantitativ wiederzugewinnen. Nur durch einen derartigen Versuch konnte bewiesen werden, ob die einzeln geprüften Trennungsv Verfahren, in ihrer Gesamtheit angewendet, die Wiedergewinnung der 16 Erden aus dem Zustande so großer Verdünnung gewährleisten. In diesem Modellversuch lag auch gleichzeitig eine Kontrolle der in Abschnitt 3 erwähnten Reinheitsprüfung der Chemikalien und Gefäße.

Für den Versuch wurde ein Chemikaliengemisch verwandt, dessen Zusammensetzung in Tabelle 4 angegeben ist. Dieses Gemisch enthält alle Erden zusammen in einer Konzentration, die der meteoritischen ähnlich ist. Für die Mischung der Erden wurden röntgenspektroskopisch reine Präparate der einzelnen Erden benutzt und die Zusammensetzung absichtlich so gewählt (Tabelle 3), wie sie in der Natur wohl niemals vorkommt. Bei allen natürlichen Vorkommen sind die Erden gerader Ordnungszahl häufiger als ihre ungerad-

¹⁾ Vgl. IDA u. WALTER NÖDDACK, Z. angew. Chemie 47 (1934), 637.

²⁾ Zur Herstellung dieser Substanzen wurden reinste käufliche Chemikalien benutzt, die durch mehrfaches Umkristallisieren weiter gereinigt wurden.

Tabelle 3

Zusammensetzung der Modell-Erdenmischung

Ordnungs- zahl	Element	Gehalt in Atom- ⁰ / ₀	Ordnungs- zahl	Element	Gehalt in Atom- ⁰ / ₀
21	Sc	35	64	Gd	5
39	Y	5	65	Tb	5
57	La	6	66	Dy	5
58	Ce	0	67	Ho	0
59	Pr	6	68	Er	7
60	Nd	5	69	Tu	0
62	Sm	5	70	Yb	5
63	Eu	5	71	Cp	6

Tabelle 4

Zusammensetzung des künstlichen Steinmeteoriten

120 g SiO ₂ -hydrat (= 3 SiO ₂ ·2H ₂ O)	1,0 g Cr als Cr ₂ O ₃
31 g Mg als MgO	0,4 g Ti als TiO ₂
10 g Fe als FeCl ₃	0,1 g Pb als Pb-silikat
4 g Ca als Ca-silikat	0,04 g Mn als MnCl ₂
2 g Al als Al ₂ O ₃	0,0079 g Erdenmischung (Tabelle 3)
1,5 g Ni als NiCl ₂	

zahligen Nachbarn. In dem in Tabelle 3 in Atomprozenten angegebenen Gemisch dagegen war nur Sc besonders reichlich vertreten, Ce, Ho und Tu fehlten ganz und alle anderen Erden waren in fast gleichen Konzentrationen vorhanden.

Die salzsaure Lösung der Erdenmischung wurde zu der Lösung von FeCl₃, NiCl₂ und MnCl₂ in verdünnter HCl gefügt. Diese gesamte Lösung wurde zu den mit Wasser verrührten Silikaten und Oxyden gegeben und das Ganze fast zur Trockne gedampft.

Der erste Aufschluß dieses Meteorsteinmodells erfolgte durch dreifaches Abdampfen mit Flußsäure, wobei sich das Si und ein Teil des Ti als Fluoride verflüchtigten. Die zurückbleibenden Fluoride wurden durch dreimaliges Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Es ist vorteilhaft, das Abrauchen nicht bis zur Staubtrockne zu treiben, da sonst beim nachfolgenden Lösen schwerlösliches Eisenoxyd zurückbleibt, so daß Eisen aus Lösung und Rückstand entfernt werden muß.

Nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure wurde die Masse mit Wasser übergossen und zwei Tage stehen gelassen. Dann wurde durch ein Hartfilter filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser gründlich gewaschen. So entstanden Lösung 1 und Rückstand 1. Dieser Rückstand war weiß. Er bestand in der Hauptsache aus CaSO₄ und enthielt fast kein Fe. Das unlösliche Sulfat dieses Rückstandes 1

wurde durch Kochen mit einem Überschuß von konzentrierter K-Na-Carbonatlösung in Carbonat umgewandelt und die löslichen Carbonate von den ungelösten getrennt (Lösung 2 und Rückstand 2). Rückstand 2 wurde in HCl gelöst und aus dieser Lösung mit Ammoniak ein Niederschlag 1 gefällt, der neben Ca noch kleine Mengen von Fe, Cr, Mn, Pb und Ni enthielt. In diesem Niederschlag 1 befand sich ein Teil der Erden. Aus der Carbonatlösung (Lösung 2) wurde nach dem Ansäuern mit HCl durch Zugabe von NH_4OH ein geringer Niederschlag 2 gefällt, der ebenfalls Spuren von Erden enthielt und mit Niederschlag 1 vereinigt wurde. In dem vereinigten Niederschlag 3 war etwa $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ der meteoritischen Erden (und zwar vor allem die stärker basischen) vorhanden.

Der Niederschlag 3 wurde durch Lösen in HCl und Umfällen mit NH_4OH von Ca befreit. Später — nach der Abtrennung von Mg, Ca, Fe und Al aus Lösung 1 — wurde Niederschlag 3 mit den Präparaten aus der Aufschlußlösung 1 zusammen weiter verarbeitet.

Die schwefelsaure Lösung 1 enthielt das gesamte Mg und fast alles Fe, daneben das meiste Ni, Al, Cr, Pb, Mn, etwas Ca und die Hauptmenge der Erden. Bei der weiteren Verarbeitung dieser Lösung 1 mußten die genannten Elemente nacheinander entfernt werden. Es soll hier nicht der ganze Gang mit den sich mehrfach an immer kleiner werdenden Substanzmengen wiederholenden Operationen geschildert werden, nur die Prinzipien der Abtrennung der einzelnen Elemente sollen kurz genannt werden.

Das Mg wurde mit dem Ca und Ni durch mehrfaches Umfällen des Hydroxydniederschlags mit NH_4OH in Lösung gebracht, wobei anfangs noch viel NH_4Cl zugesetzt wurde.

Die Abtrennung des Fe erfolgte durch Ausnutzung der Ätherlöslichkeit des Ferrichlorides (vgl. Abschnitt 2). Zur Entfernung des Al wurde der Hydroxydniederschlag zweimal mit verdünnter Natronlauge behandelt; Al ging dabei in Lösung.

Cr wurde beseitigt, indem die schwefelsaure Lösung mit H_2O_2 behandelt wurde, dabei wird Cr^{III} zu Cr^{VI} oxydiert und bleibt bei der folgenden Ammoniakfällung gelöst.

Pb wurde durch H_2S in schwach saurer Lösung als Sulfid entfernt.

Mn wurde in die zweiwertige Form übergeführt und in ammoniakalischer Lösung durch NH_4Cl von den Erden getrennt.

Durch wiederholte Anwendung dieser Methoden wurde aus Lösung 1 ein Präparat gewonnen, das mit dem von Ca befreiten Niederschlag 3 vereinigt wurde. Das vereinigte Präparat wog etwa

100 mg und enthielt hauptsächlich Eisen, Titan und Mangan, daneben die Gesamtmenge der Erden.

Ti wurde durch mehrfaches Abrauchen mit HF bis zur Trockne entfernt, während der Hauptteil des Eisens wieder als ätherlösliches Chlorid abgetrennt wurde. Nach der Entfernung des Ti und des Fe wog das geglühte Präparat noch 10,4 mg. Es wäre durchaus möglich gewesen, seine Masse durch vollständige Entfernung von Fe und Mn noch weiter zu verkleinern. Da aber der Nachweis der Erden mit Hilfe der Röntgenspektroskopie geführt werden sollte, war eine Verringerung des Fe-Gehaltes nicht mehr nötig und sogar nicht einmal erwünscht, da das Fe als Träger der geringen Erdenmengen dienen konnte.

Die quantitative Röntgenanalyse zeigte, daß in dem Endpräparat die Gesamtmenge der dem Modellversuch zugefügten Erden vorhanden war. Es war also bei dem beschriebenen Anreicherungsprozeß weder ein Verlust noch ein Einschleppen von Erden vorgekommen.

5. Steinmeteorite

Da die Steinmeteorite im wesentlichen dieselbe Zusammensetzung haben wie das Chemikaliengemisch des Modellversuches, konnte der in Abschnitt 4 geschilderte Arbeitsgang zur Anreicherung der Erden ohne weiteres auf sie übertragen werden, wenigstens solange, bis bei steigender Anreicherung der Erden aus den Steinmeteoriten sich auch andere Beimengungen anhäuften, die in dem Modellgemisch nicht enthalten waren.

Es zeigte sich, daß eine ganze Reihe der in Tabelle 2 verzeichneten Beimengungen bei dem genannten Arbeitsgang gleichfalls entfernt wurde:

Na, K, Li und Rb blieben bei der ersten Ausfällung der Hydroxyde in Lösung.

S, Cl und Br verflüchtigten sich beim Abrauchen mit HF und mit H_2SO_4 .

Co, Sr und Ba blieben zusammen mit Mg, Ca und Ni bei dem oftmaligen Umfällen in ammoniakalischer Lösung.

As, Sn, Zn und Cu fielen mit Pb als Sulfide durch H_2S in essigsaurer Lösung.

Be ging mit Al in Lösung, wenn der Hydroxydniederschlag mit verdünnter Natronlauge behandelt wurde.

C ging zum Teil in Form von Kohlenwasserstoffen beim Abrauchen der Masse mit H_2SO_4 flüchtig, zum Teil wurde er beim Glühen der Zwischenprodukte an der Luft zu CO_2 oxydiert.

Ge, V, Mo und W, die beim Modellversuch nicht vorhanden waren, blieben in Lösung, als bei Herstellung von Niederschlag 1 die Carbonatlösung nacheinander mit HCl und NH_4OH versetzt wurde.

Nb, Zr, Hf und Th blieben quantitativ in den Rückständen, die in geringer Menge entstanden, wenn die Hydroxydniederschläge zur Lösung der Erden mit verdünnter HCl behandelt wurden.

In der geschilderten Weise wurden zuerst einzelne Steinmeteorite, später zwei Serien von Gemischen (vgl. Tabelle 1) aufgearbeitet. Bei Serie I wurde aus 117,0 g von Eisen befreitem Meteorsteingemisch ein Endpräparat von 8,40 mg gewonnen, bei Serie II aus 154,5 g eisenfreiem Ausgangsmaterial ein Endpräparat von 11,21 mg. Die Erden wurden also in beiden Fällen etwa um den Faktor 14000 angereichert. Aus den Vergleichsversuchen, die zur Aufstellung des Arbeitsganges führten, läßt sich abschätzen, daß bei der Anreicherung von keiner Erde mehr als 1% ihrer Masse verloren ging und daß von keiner Erde mehr als 2% eingeschleppt wurden.

6. Eisenmeteorite

Bei der Untersuchung von Eisenmeteoriten auf ihren Gehalt an Platinmetallen¹⁾ wurden Hydroxydniederschläge gewonnen, die hauptsächlich Eisen und Nickel enthielten. In diesen Niederschlägen mußte sich auch die Gesamtmenge der in den Eisenmeteoriten enthaltenen Erden befinden. Da es nun von Interesse war, festzustellen, welcher Anteil der meteoritischen Erden in die Eisenphase gegangen ist, wurden diese Niederschläge in Salzsäure gelöst, das Ferrichlorid ausgeäthert und aus der wäßrigen Phase das Nickel durch Ammoniak entfernt. Auf den verbleibenden Niederschlag, in dem sich eine ganze Anzahl von Elementen angereichert hatte, wurde ein Anreicherungsverfahren angewandt, das dem in Abschnitt 4 beschriebenen ähnlich ist. Von 650,0 g Ausgangsmaterial (vgl. Tabelle 1) wurde so ein Präparat von 2,1 mg gewonnen. In diesem Präparat ließen sich die meisten Erden röntgenspektroskopisch nachweisen und bestimmen (vgl. Tabelle 9). Da die Gesamtmasse der in den Eisenmeteoriten enthaltenen Erden nur wenige Prozente von der in den Steinmeteoriten vorkommenden beträgt, dürften die Fehler bei der Anreicherung und Auswertung hier entsprechend größer sein.

¹⁾ Bisher nicht veröffentlicht.

II. Röntgenspektroskopische Bestimmung der meteoritischen Erden

Zur Erkennung und quantitativen Bestimmung der Erden in den Präparaten der Vorversuche, des Modellversuchs und der Aufarbeitung der Meteorite diente die Röntgenspektroskopie. Diese Methode dürfte zur Zeit die einzige sein, die es gestattet, in Präparaten von wenigen Milligramm Gewicht, die in der Hauptsache Eisen und Mangan enthalten und in denen sich die 16 Erden in Konzentrationen von je 0,4—10% befinden, diese Erden einzeln mit einem Fehler von $\pm 5\%$ ihres Gehaltes zu erfassen.

Das Prinzip der quantitativen Röntgenspektroskopie ist recht einfach: Man setzt dem Analysenpräparat bekannte Gewichtsanteile anderer Elemente zu und macht von der so entstandenen Mischung eine Spektralaufnahme. Die Schwärzungen der photographierten Spektrallinien werden dann nach irgendeiner der bekannten Methoden bestimmt und durch Vergleich der Schwärzungen der Linien der zugesetzten Elemente mit denen der gesuchten wird die Konzentration der gesuchten Elemente im Präparat bestimmt. Bei der praktischen Durchführung der Röntgenanalysen sind aber eine ganze Reihe von Faktoren zu beachten, die zum Teil durch die Methode selbst, zum Teil durch die Art des untersuchten Präparates bedingt werden und deren Nichtbeachtung zu fehlerhaften Schlüssen führen muß. Im folgenden sollen diese Faktoren für den Fall der Erden kurz behandelt werden.

1. Vorbehandlung der Präparate

Bei der chemischen Anreicherung der Erden aus Meteoriten wurden Endpräparate erhalten, welche Eisen, Mangan, die 16 Erden und außerdem sehr kleine Mengen von Titan und Blei enthielten. Alle diese Elemente lagen nach der Art der Herstellung der Präparate als Oxyde vor. Da nun das Röntgenspektrogramm nur Angaben über die relativen Atomkonzentrationen der Metalle, nicht über die Atomkonzentration des Sauerstoffs liefert, mußte zur Bestimmung der absoluten Metallgehalte der Sauerstoffgehalt des Präparates bekannt sein, d. h. alle Metalle des Präparates mußten entweder elementar oder in Form gut definierter Oxyde vorliegen. Daher wurden sämtliche zu untersuchenden Präparate der gleichen Vorbehandlung unterzogen. Sie wurden zuerst 30 Minuten im Sauerstoffstrom auf 700°C erhitzt, um alle leichtflüchtigen Bestandteile zu entfernen. Dann wurden sie ebensolange bei der gleichen Temperatur im Wasserstoffstrom geglüht, wobei die höheren Manganoxyde zu MnO reduziert wurden, das Eisen zu Metall und die Erden, soweit sie höhere Oxyde

gebildet hatten, zu Sesquioxiden. Nach dem Abkühlen wurden die reduzierten Präparate auf der Mikrowaage unter Luftabschluß gewogen.

Die beiden aus den zwei Serien von Steinmeteoriten gewonnenen Endpräparate wogen 8,40 mg und 11,21 mg. Sie stellten wegen der Seltenheit des Ausgangsmaterials und wegen des Arbeitsaufwandes eine gewisse Kostbarkeit dar, die möglichst vor Verlust geschützt werden mußte. Da nun für die Untersuchung der Faktoren, von denen die Genauigkeit einer quantitativen Röntgenanalyse abhängig ist, zahlreiche Aufnahmen notwendig waren und da solche Aufnahmen mit einem gewissen Materialverbrauch verbunden sind, wurden für diese orientierenden Versuche nicht die Originalpräparate (O_1 und O_2) benutzt. Es wurden zwar zunächst, um ihre ungefähre Zusammensetzung kennen zu lernen, Röntgenaufnahmen mit kleinen Bruchteilen der O -Präparate ausgeführt; nach diesen aber wurden Vergleichspräparate (V_1 und V_2) hergestellt, die möglichst die gleiche Zusammensetzung hatten wie O_1 und O_2 , und mit diesen V -Präparaten wurde die ganze Serie der Röntgenaufnahmen durchgeführt, die zur Ermittlung der optimalen Aufnahmebedingungen erforderlich war. Zur Herstellung der V -Präparate wurden röntgenspektroskopisch reine Verbindungen der Elemente Eisen, Mangan, Titan, Blei und der 16 Erden benutzt.

2. Die Spektralaufnahmen

Für die Röntgenaufnahmen wurde zuerst ein Spektrograph verwendet, der unter der Leitung von W. NODDACK in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin erbaut war. Bei der Konstruktion dieses Apparates waren die Erfahrungen benutzt worden, die sich bei SIEMENS & HALSKE früher ergeben hatten¹⁾. Später wurden die Arbeiten mit den Vakuumspektrographen des Institutes für physikalische Chemie in Freiburg²⁾ fortgesetzt. Als Material für die Antikathode wurde meist Kupfer gebraucht, das röntgenspektroskopisch rein war. Da die Kupferlinien einige Erdenlinien verdecken, wurden zuweilen Aluminiumantikathoden verwendet. Das Aluminium enthielt kleine Mengen von Eisen und Gallium, die aber in dem benutzten Gebiet nicht störten.

¹⁾ Vgl. O. BERG u. I. TACKE, Naturwiss. 13 (1925), 571; H. BEUTHE, Z. Physik 46 (1928), 873.

²⁾ G. v. HEVESY u. E. ALEXANDER, Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. Akadem. Verlagsges. Leipzig 1933.

Die Röntgenspektrographen arbeiteten nach der BRAGG'schen Methode mit Drehkristall. Als Kristalle dienten Steinsalz, Kalkspat und — in Fällen, in denen eine besonders große Auflösung erwünscht war — Diamant¹⁾. Die photogrammetrisch verwendbare Grenze der Auflösung lag (bei einer optimalen Spaltweite von 0,01 mm und 18 cm Abstand Kristall-Platte) bei 1,5 X-Einheiten, wenn die benachbarten Linien annähernd gleich stark waren. Bei Verwendung des Diamanten ließ sich die Grenze der Auflösung (bei einer Spaltweite von 0,005 mm) auf 0,5 X-Einheiten herabdrücken. Diese Grenze fällt bei der gegebenen Spaltbreite fast zusammen mit der Grenze der Auflösung, die durch die Körnigkeit des verwendeten photographischen Materials gegeben ist.

Für die photographische Aufnahme der Röntgenspektren wurden meist Platten gebraucht, die von der I. G. Farbenindustrie²⁾ speziell für diesen Zweck hergestellt waren. Die Emulsion dieser Platten war dieselbe wie bei dem Agfa-Laue-Film, nur war die Schichtdicke erheblich größer (60 μ). In einigen Fällen wurde Lauefilm verwendet. Die belichteten Platten wurden mit Metol-Hydrochinonentwickler optimal (20 Minuten bei 18°C) entwickelt.

Die Reihenfolge der Aufnahmen war bei jeder Untersuchungsreihe folgende: Zuerst wurde von 0,5 mg des Originalpräparates eine orientierende Aufnahme gemacht, bei der alle vorhandenen Elemente von Sc bis U erfaßt wurden. Nach dem photometrischen Befund dieser Aufnahme wurde ein dem Originalpräparat möglichst ähnliches Vergleichspräparat hergestellt. Von diesem Vergleichspräparat wurden mehrere Aufnahmen mit verschieden langer Belichtungszeit gemacht und zwar so, daß bei den kurzen Aufnahmen die Hauptlinien der häufigen Erden gut meßbar waren, während bei den langen Aufnahmen die schwachen Linien der häufigen und die Hauptlinien der selteneren Erden in den Meßbereich rückten. Schließlich wurden diese Aufnahmen unter den als günstig erkannten Bedingungen mit dem Originalpräparat (mit Mengen von je 2 mg) wiederholt.

Sowohl dem Originalpräparat wie auch dem Vergleichspräparat wurden vor den Aufnahmen gewogene Mengen von Chromsesquioxyd zugesetzt.

¹⁾ Für das mühevollen Aussuchen und die freundliche Überlassung von zwei Diamanten mit großer natürlicher Spaltfläche bin ich Herrn F. HIRSCHHORN aus Kimberley zu Dank verpflichtet.

²⁾ Der I. G. Farbenindustrie, insbesondere Herrn Prof. J. EGGERT, möchte ich für die großzügige Bereitstellung von photographischem Material danken.

3. Auswahl der Röntgenlinien

Bei der für die vorliegenden Untersuchungen angewandten Röntgenanalyse handelte es sich um die quantitative Bestimmung von 16 Elementen, deren Röntgenlinien eventuell durch starke Linien von Eisen und Mangan, ferner durch schwache Linien von Titan, Blei und Chrom (Cr wurde zum Vergleich zugesetzt) gestört werden konnten. Als einzig brauchbares Gebiet kam der Wellenlängenbereich von 2774 bis 1220 X-Einheiten in Betracht, da hier die *L*-Serien der Erden vom La bis Cp, die *K*-Serie des Sc und die *K*-Serie zweiter und dritter Ordnung des Y liegen. Der angeführte Wellenlängenbereich ließ sich — ohne um einen zu großen Winkel schwenken zu müssen — durch zwei Aufnahmen erfassen. Die eine (langwellige) reichte von 2780 bis 1900, die andere (kurzwellige) von 2000 bis 1200 X-Einheiten, so daß sich beide Aufnahmebereiche von 2000 bis 1900 X-Einheiten überdeckten¹⁾.

In dem genannten Wellenlängenbereich liegen die zahlreichen Linien der *L*-Serien von La–Cp, ferner die *K*-Serien von Ca–Ge, und schließlich konnten noch *K*- und *L*-Linien zweiter oder dritter Ordnung von schwereren Elementen in diesen Bereich fallen. Es war also die Aufgabe, festzustellen, welche Erdenlinien von fremden Linien nicht gestört werden und damit für die Auswertung brauchbar sind. Zunächst konnte durch die erste Übersichtsaufnahme des Originalpräparates eine ganze Anzahl von koinzidierenden Linien ausgeschlossen werden, vor allem *K*- und *L*-Linien höherer Ordnung, da die entsprechenden Elemente in dem Präparat nicht vorhanden waren. Auch die meisten *K*-Serien erster Ordnung — außer denen von Fe und Mn — fielen aus demselben Grunde weg. Es blieben also in der Hauptsache nur die Erdenlinien selbst übrig. Bei diesen kommen allerdings so viele Koinzidenzen vor, daß eine sorgfältige Auswahl notwendig ist.

Am leichtesten war diese Auswahl bei den Elementen Sc und Y. In der Tabelle 5 sind die benutzten Linien dieser Elemente und die möglichen Koinzidenzen angegeben.

Tabelle 5

Zur Messung verwendete *K*-Linien von Sc und Y

*Sc $K \beta_1 = 2773,9$, nahe bei der breiten und starken Linie Cu $K \beta_1$ II. Ordnung = 2778,7; bei Verwendung der Al-Antikathode liegt Sc $K \beta_1$ frei.

¹⁾ Hier zeigt sich ein erheblicher Vorteil der Röntgenspektroskopie vor der optischen Spektroskopie. Man ist im Röntgengebiet in der Lage, auch bei Gemischen aus vielen Komponenten die Wellenlängen und Intensitäten aller überhaupt möglichen Linien vor auszusehen.

*Sc $K \beta_2 = 2755,5 = \text{Cu } K \beta_2$ II. Ordnung = 2756,0; bei Verwendung der Al-Antikathode frei.

*Y $K \alpha_1$ II. Ordnung = 1654,2 = Ni $K \alpha_1 = 1654,5$; Ni nicht vorhanden;
= Eu $L \gamma_1 = 1654,3$; Eu $L \gamma_1$ sehr schwach;
nahe Ho $\beta_4 = 1655,3$ und Sm $\gamma_2 = 1655,9$; beide Linien sehr schwach.

*Y $K \alpha_2$ II. „ = 1662,6 ist frei.

Y $K \beta_1$ II. „ = 1478,4 ist schlecht zu photometrieren zwischen W $L \alpha_1 = 1473,5$ und W $L \alpha_2 = 1484,5$, wenn W (vom Glühdraht) stark.

*Y $K \alpha_1$ III. „ = 2481,3, getrennt von W $L \beta_2$ II. Ordnung = 2483,8.

Y $K \alpha_2$ III. „ = 2493,9 = Ti $K \beta_2 = 2493,7$.

*Y $K \beta_1$ III. „ = 2217,6 = Ba γ_7 u. 8 = 2218; Ba nicht vorhanden.

Es lassen sich danach Sc durch zwei, Y durch vier Linien einwandfrei nachweisen (die verwendbaren Linien sind durch Kreuze gekennzeichnet).

Erheblich mühevoller ist die quantitative Bestimmung der Elemente La-Cp durch ihre L -Serien, wenn man alle möglichen Koinzidenzen berücksichtigt. Die Verhältnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Auch hier gibt es eine Anzahl von Linien, die völlig frei liegen (durch Kreuze bezeichnet) und damit für den Nachweis besonders geeignet sind. Ferner gibt es Erdenlinien von merklicher Intensität, auf die eine sehr schwache Linie einer anderen Erde fällt. Nimmt man nun die L -Serien von reinen Erden auf, so ist man in der Lage, die relativen Intensitäten aller Linien innerhalb einer Serie zu messen. Man kann dann auch leicht abschätzen, ob eine schwache Erdenlinie, die auf eine stärkere einer anderen Erde fällt, dieser noch einen meßbaren Intensitätszuwachs erteilt. Im vorliegenden Falle wurde diese Abschätzung an allen Koinzidenzen der Tabelle 6 durchgeführt. Außer den freien Linien wurden nur solche zur Messung herangezogen, bei denen sicher keine merkliche Störung auftrat; auch diese Linien sind in Tabelle 6 durch Kreuze gekennzeichnet. Man ersieht aus der Tabelle 6, daß sich alle Erden vom La bis zum Cp durch eine oder mehrere L -Linien identifizieren lassen.

Während für die Messung nur die durch Kreuze gekennzeichneten Linien herangezogen wurden, dienten viele andere, die nicht frei liegen, zur Kontrolle der Richtigkeit der Messung. Wenn z. B. die Konzentrationen von Gd und Ho durch freiliegende Linien bestimmt waren (Gd durch $\alpha_1, \alpha_2, \beta_3, \gamma_1$, Ho durch β_1, γ_1 , vgl. Tabelle 6), so konnte aus diesen Konzentrationen und aus den bekannten Intensitätsverhältnissen innerhalb der L -Serien von Gd und Ho ausgerechnet werden, wie groß die Intensität der meist nicht getrennten Doppellinie Gd $\beta_1 + \text{Ho } \alpha_1$ sein mußte. Diese berechnete Intensität

Tabelle 6

Verwendbarkeit der stärksten Linien der L-Serien der Elemente La-Cp zur Photometrierung

Zahl	Element	α_2	α_1	β_1	β_2	β_3	γ_1	Zahl d. direkt verwendbaren Linien
57	La	2668,9 nicht trennbar von Ndl = 2670,3	2659,7 + = CsL β_4 = 2660,5, Cs nicht vorh.	2453,3 ist frei	2298,0 ist frei	—	2137,2 + = MoK α_2 III = 2136,3, Mo nicht vorh.	4
58	Ce	2565,1 + = TeL γ_2 = 2564,9, Te nicht vorh.	2556,0 verdeckt von W β_1 II = 2558,3	2351,0 ist frei	2204,1 nahe Sm α_2 = 2205,7	2305,9 verschimmt mit Gdl = 2307,1	2044,3 nahe Gd α_1 = 2041,9	2
59	Pr	2467,6 + ist frei	2457,7 + ist frei	2253,9 ist frei	2114,8 + nahe Eu α_1 = 2116,3 m. Diamant getr.	—	1956,8 = Ce γ_2 = 1955,9 nahe Sm γ_3 = 1958,0	4
60	Nd	2375,6 + nahe La β_6 = 2373,9 und BaL β_7 = 2375,6 La β_6 s. schw., Ba nicht vorh.	2365,3 nahe Pb α_2 II = 2367,0 und Zr α_2 III = 2365,5 Pb α_2 II s. schw., Zr nicht vorh.	2162,2 + ist frei = Nd β_4 = 2162,2	2031,4 + ist frei	2122,2 + = Pr β_{14} = 2122,0 Pr β_{14} nicht vorh.	1873,8 nahe Pr γ_2 = 1875,0 Pr γ_2 s. schw.	4
62	Sm	2205,7 + nahe Ce β_2 = 2204,1, mit Diamant ge- trennt	2195,0 + ist frei	1993,6 ist frei	1878,1 ist frei	1958,0 verschimmt in Pr γ_1 = 1956,8 und Pb β_2 II = 1959,8	1723,1 = Tu α_1 = 1722,8	4
63	Eu	2127,3 + ist frei	2116,3 + nahe Pr β_2 = 2114,8, mit Diamant ge- trennt	1916,3 = Dy α_2 = 1915,6, = Pb β_7 II = 1916,0, Pb β_7 II n. vorh.	1808,2 + ist frei	—	1654,3 = YK α_1 II = 1654,2 nahe Sm γ_2 = 1655,9 u. Ho β_4 = 1653,3	3
64	Gd	2052,6 + nahe Ce γ_3 = 2051,0	2041,9 + = La γ_3 = 2041,6 La γ_3 s. schwach	1842,5 nicht getr. von Ho α_2 = 1841,0	1741,9 verdeckt durch FeK β_3 = 1740,8 Na β_2 = 1740,8	1810,9 + ist frei	1588,6 + nahe Eu γ_2 = 1587,7, Eu γ_2 nicht vorh.	4

64	Gd	nahe $Ce\gamma_2 = 2052,6$ = $La\gamma_2 = 2041,6$ $La\gamma_2$ u. schwach	2041,9 + ist frei	1842,5 nicht getr. von $Ho\gamma_3 = 1841,0$	1741,9 verdeckt durch $FeK\beta_2 = 1740,8$ u. $Ni\gamma_2 = 1740,8$	1810,9 + ist frei	nahe $Euy_3 = 1587,7$ Euy_3 nicht vorh.	1588,6 +	4
65	Tb	nahe $Bi\beta_6$ II = 1981,0, Bi nicht vorh.	1971,5 + ist frei	1772,7 + ist frei	1678,0 = $Yb\alpha_2 = 1678,9$ u. $Dy\beta_3 = 1677,7$	—	= $Tu\beta_1 = 1526,8$, nahe $Gd\gamma_2 = 1525,9$	3	
66	Dy	1915,6 nicht getr. von $Eu\beta_1 = 1916,3$	1904,6 nicht getr. von $MnK\beta_1 = 1906,2$	1706,6 + nahe $Euy_3 = 1705,0$ Euy_3 nicht vorh.	1619,8 + nahe $Ho\beta_6 = 1618,8$ $Ho\beta_6$ nicht vorh.	1677,7 = $Yb\alpha_2 = 1678,9$ nahe $Tb\beta_2 = 1679,0$	1469,3 + = $Tb\gamma_3 = 1468,3$ $Tb\gamma_3$ sehr schw.	3	
67	Ho	1852,1 = $Sm\beta_7 = 1852,3$	1841,0 nicht getr. von $Gd\beta_1 = 1842,5$	1643,5 + = $Euy_7 = 1644,0$ Euy_7 nicht vorh.	1563,7 = $Er\beta_6 = 1563,6$, nahe $Hf\alpha_1 = 1566,1$, Hf nicht vorh.	—	1414,2 + nahe $Ho\gamma_9 = 1416,0$ = $Cp\beta_6 = 1414,3$, beide sehr schw.	2	
68	Er	1791,4 nahe $Nd\gamma_3 = 1792,5$ und $Co\alpha_2 = 1789,2$, Co nicht vorh.	1780,4 + nahe $Tb\beta_4 = 1781,4$ und $Eu\beta_{14} = 1781,4$ $Tb\beta_4$ und $Eu\beta_{14}$ nicht vorh.	1583,4 + = $Th\beta_2$ II = 1583,8, Th nicht vorh.	1510,6 + nahe $Tu\beta_6 = 1511,5$ $Tu\beta_6$ nicht vorh.	1557,9 + ist frei	1362,3 + nahe $Ho\gamma_3 = 1361,3$, $Ho\gamma_3$ sehr schw.	5	
69	Tu	1733,9 + ist frei	1722,8 = $Sm\gamma_1 = 1723,1$	1526,8 = $Tb\gamma_1 = 1526,6$ u. $Gd\gamma_3 = 1525,9$ nahe $Th\beta_1$ II = 1527,1, Th nicht vorh.	1460,2 + nahe $Ho\gamma_5 = 1459$ $Ho\gamma_5$ nicht vorh.	—	1312,7 = $Er\gamma_3 = 1311,8$	2	
70	Yb	1678,9 = $Tb\beta_2 = 1679,0$ nahe $Dy\beta_3 = 1677,7$	1667,8 + ist frei	1472,5 verdeckt von $W\alpha_1 = 1473,4$	1412,8 nahe $Ho\gamma_1 = 1414,2$ u. $Cp\beta_6 = 1414,3$	1449,4 + ist frei	1264,8 + = $Tu\gamma_3 = 1265,3$, $Tu\gamma_3$ sehr schw.	3	
71	Cp	1626,4 = $Dy\beta_{14} = 1625,1$ und $Pb\gamma_3 + \alpha_2$ II = 1627,4 ¹⁾	1615,5 + = $Ho\beta_3 = 1616,0$, $Ho\beta_3$ sehr schw.	1420,7 = $Dy\gamma_2 = 1420,3$, nahe $W\eta = 1418,1$, aber getr. davon	1367,2 = $Ho\gamma_2 = 1367,7$	—	1220,3 = $Yb\gamma_3 = 1219,8$	1	

1) Nach eigenen neueren Messungen fallen $Pb\gamma_3$ und $Pb\gamma_6$ nicht zusammen, stören aber in II. Ordnung $Cp\alpha_2$.

wurde dann mit der gemessenen verglichen. In allen Fällen ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung.

4. Photometrierung der Spektralaufnahmen und Auswertung der Photogramme

Die photographischen Platten, auf denen die Röntgenspektren abgebildet sind, wurden mit Hilfe von Registrierphotometern (nach P. P. KOCH und von ZEISS) photometriert. Bei diesem Verfahren der Photometrierung werden die Schwärzungen der photographischen Platte durch Längen wiedergegeben. Es war nun die Aufgabe, die Beziehungen zwischen diesen Längen der Photogramme und den Konzentrationen der Erden in dem untersuchten Präparat zu ermitteln. Die Konzentration einer Erde Z im Präparat sei c , die Länge einer dieser Erde angehörigen Serienlinie auf dem Photogramm L_λ ; es besteht die Beziehung:

$$c = f(L_\lambda).$$

Die bisherigen Erfahrungen zeigen, daß in der Funktion f zahlreiche Variable stecken, die nachstehend genannt werden sollen, deren quantitativer Einfluß aber noch nicht in allen Fällen erfaßt ist.

Bei der Emission einer Wellenlänge λ spielt zunächst die Röhrenspannung eine erhebliche Rolle. Je höher diese Spannung über der Anregungsspannung von λ liegt, um so stärker wird λ ausgesandt. Von erheblichem Einfluß sind ferner die Art und Konzentration der übrigen Elemente, in die Z auf der Antikathode eingebettet ist. Nicht zu vernachlässigen ist auch die Schichtdicke des Präparates auf der Antikathode. Schließlich hat sich bereits in einigen Fällen zeigen lassen, daß auch der Zustand der chemischen Bindung, in dem sich Z befindet, die Energie der ausgesandten Strahlung beeinflussen kann.

Auf dem Wege von der Antikathode bis zur photographischen Schicht erleiden die Röntgenstrahlen Schwächungen, die von ihrer Wellenlänge abhängig sind.

In der photographischen Schicht selbst ist die keimbildende Wirksamkeit der Röntgenstrahlen in erheblichem Maße wellenlängenabhängig.

Photometriert man schließlich die Schwärzungen, so ergibt sich, daß die Empfindlichkeit des Registrierphotometers nicht über den ganzen Bereich der verfügbaren Schwärzungen konstant ist.

Da es sich bei der vorliegenden Untersuchung nicht um die absolute Messung von Strahlungsintensitäten, sondern um den Vergleich ähnlicher Intensitäten gleicher Wellenlänge handelte, konnten viele

der genannten Variablen konstant gemacht werden. Wie bereits erwähnt, wurde nach einer Übersichtsaufnahme des Originalpräparates O zunächst ein Vergleichspräparat V hergestellt, das in seinem Gehalt an Haupt- und Nebenbestandteilen dem Originalpräparat möglichst ähnlich war. Wurden nun Originalpräparat und Vergleichspräparat unter denselben Bedingungen aufgenommen, die Spektralplatten in derselben Weise entwickelt und photometriert, so konnte man annehmen, daß für jedes λ die entsprechenden L_λ der beiden Photogramme auch nahezu den gleichen Wert haben würden. Der noch verbleibende Unterschied dL mußte bei genügend kleinem dL/L den Konzentrationsunterschied zwischen O und V ergeben.

Um die zulässige Größe von dL/L zu ermitteln, wurde eine Reihe von Erdenmischungen verschiedener, aber bekannter Zusammensetzung hergestellt und in gleicher Weise wie das Präparat V aufgenommen und photometriert. Dann wurde versucht, aus den Photogrammen mit Hilfe von V die relative und absolute Zusammensetzung der anderen Erdenmischungen zu bestimmen. In der Tabelle 7 sind in Spalte 1 die verschiedenen dL/L angegeben, in Spalte 2 sind die bei dieser Methode erhaltenen maximalen Abweichungen der Relativbestimmung, in Spalte 3 die Abweichungen der Absolutbestimmung angeführt.

Tabelle 7
Maximale Fehlergrenzen bei Gehaltsbestimmungen ähnlicher Präparate durch Photometrierung

1	2	3
$\frac{dL}{L}$	\pm Abweichungen in % des Gehalts	
	Relativbestimmung	Absolutbestimmung
0,05	4	6
0,10	4	8
0,20	5	15
0,50	7	25

Die Tabelle 7 zeigt, daß man mit Hilfe der Röntgenspektroskopie die relativen Erdengehalte eines Präparates bestenfalls mit einem Fehler von $\pm 4\%$ bestimmen kann, wenn man ein sehr ähnlich zusammengesetztes Präparat zum Vergleich heranzieht. Dieser Fehler ist im wesentlichen durch die Grenze der photographischen Methode verursacht. Bei der Absolutbestimmung ist der Fehler in allen Fällen merklich größer, er steigt mit der Vergrößerung von dL/L rasch an und ist hauptsächlich auf die mangelhafte Konstanz der Arbeitsbedingungen bei zwei aufeinander folgenden Aufnahmen

zurückzuführen. Man kann ihn, wie Versuche zeigten, weitgehend herabdrücken, wenn man sowohl dem Original- wie auch dem Vergleichspräparat vor der Aufnahme gleiche Gewichtsmengen geeigneter Elemente zusetzt und die Röntgenlinien dieser Stoffe mitverwertet. Dann erhält man ein Maß für das Belichtungsverhältnis beider Aufnahmen und kommt auch bei der Absolutbestimmung der Erden in dem Originalpräparat zu Fehlergrenzen, die mit denen von Tabelle 7, Spalte 2, nahezu identisch sind.

Im vorliegenden Falle wurden den Präparaten 3% Cr_2O_3 zugesetzt. Da die Werte von dL/L sich zwischen 0,04 und 0,15 bewegten (vgl. Tabelle 8), dürfte der maximale Fehler sowohl bei der Relativ- wie bei der Absolutbestimmung für die einzelnen Erden zwischen ± 4 und $\pm 5\%$ ihres Gehalts liegen.

Zur Technik der Ausmessung der Photogramme sei noch folgendes bemerkt: Da die Empfindlichkeit des Photometers für hohe Schwärzungen abnimmt, wurden zur Ausmessung nur Linien benutzt, die bei der üblichen Höhe des Photogramms von 80 mm nicht länger als 30 mm waren. Die Vergrößerung der Photogramme gegenüber der Spektralplatte war 4- oder 6-fach. Die Messung der Linienlängen erfolgte unter der Lupe mit einem Maßstab bis auf 0,1 mm, und zwar wurden die Längen über dem Schleier (der bei den verschiedenen Aufnahmen nahezu gleich war) gemessen. Da sich der Fußpunkt der Linien wegen der Schwankungen des Schleiers nicht genauer als auf 0,5 mm definieren ließ, wurden nur Linien benutzt, die länger als 5 mm waren. Bei diesen betrug also der Meßfehler 10%, bei den längeren war er entsprechend kleiner.

Es wurde ferner untersucht, welcher Fehler in die Messungen durch Unregelmäßigkeiten der Emulsion der photographischen Platten (Schwankungen der Gußdicke und Klumpenbildung) hineingetragen wird. Dabei ergab sich, daß man den Meßfehler etwa halbieren kann, indem man jede Spektralplatte an 5 verschiedenen Stellen photometriert, alle diese Photogramme ausmißt und den Mittelwert aus diesen 5 Einzelmessungen nimmt. Besondere Vorsicht bei der Auswertung war dann geboten, wenn sich eine schwache Linie in der Nachbarschaft einer starken befand (Beispiele hierfür sind $\text{Ce } \alpha_1$, $\text{Dy } \alpha_1$ und $\text{Ho } \alpha_1$, vgl. Tabelle 6). In solchen Fällen kann bei schwachen Aufnahmen die schwächere Linie vom normalen Fußpunkt gemessen werden, bei starken Aufnahmen dagegen findet ein „Mitreißen“ der schwachen Linie durch die starke statt, so daß der Fußpunkt der schwachen Linie nicht mehr genügend genau definiert

werden kann. Solche „mitgerissenen“ Linien sind für die Auswertung unbrauchbar.

Auf den Photogrammen der Original- und der Vergleichspräparate wurden in der geschilderten Weise alle verfügbaren Linien der Erden und des zugesetzten Chroms ausgemessen. Dann wurde für Chrom, das in *O* (Original) und *V* (Vergleich) in gleicher Konzentration vorhanden war, das mittlere Verhältnis der Linienlängen $L_V:L_O$ gebildet; alle gemessenen Linienlängen des Originals wurden mit dieser Zahl multipliziert und so $L_{O(korr.)}$ erhalten, wodurch die Verschiedenheit der Aufnahmebedingungen ausgeschaltet war.

Für alle brauchbaren Erdenlinien wurde nun das Verhältnis $L_{O(korr.)}:L_V$ gebildet und durch Multiplikation dieser Zahl mit dem bekannten Gehalt jeder Erde im Vergleichspräparat ihr Gehalt im Original bestimmt. Standen, wie dies meist der Fall war, für eine Erde mehrere Linien zur Verfügung, so wurde aus den mit Hilfe dieser Linien gewonnenen Einzelwerten für den Gehalt der betreffenden Erde im Originalpräparat der Mittelwert gebildet.

Zur Veranschaulichung der Arbeitsweise soll die Ermittlung des Gehaltes an Samarium wiedergegeben werden:

1. Bestimmung des Belichtungsverhältnisses $V:O$

Linie	Linienlänge in Millimeter, Mittel aus 5 Messungen		$\frac{V}{O}$
	Vergleich	Original	
Cr $K \alpha_1$. .	29,4	26,2	1,12
Cr $K \beta_1$. .	5,8	5,3	1,09
			= 1,105 im Mittel.

Mit der Zahl 1,105 für das Belichtungsverhältnis Vergleich: Original müssen die gemessenen Längen der Sm-Linien des Originals multipliziert werden.

2. Bestimmung des Sm-Gehaltes im *O*-Präparat

Linie	Linienlänge in Millimetern, Mittel aus 5 Messungen			$\frac{O_{korr.}}{V}$
	Original	Original korrig.	Vergleich	
Sm $L \alpha_1$. .	19,5	21,6	23,1	0,935
Sm $L \beta_1$. .	11,7	12,9	13,6	0,949
Sm $L \beta_2$. .	4,5	5,0	5,4	0,926
				= 0,937 im Mittel

Der Sm-Gehalt des Originalpräparates ist demnach 0,937 von dem des Vergleichspräparates. Da dieser 1,81% beträgt, enthält also das Originalpräparat 1,696% Samarium.

III. Ergebnisse

Die Resultate der Untersuchungen sind in den Tabellen 8 und 9 und in der Fig. 1 zusammengestellt. Tabelle 8 enthält die relativen Häufigkeiten der Erden in Steinmeteoriten. Spalte 1 gibt die Symbole der Elemente, die Spalten 2 und 5 zeigen die Erdengehalte der Vergleichspräparate, die Spalten 3 und 6 die der Endpräparate aus den beiden Serien I und II (mit Gemischen von 8 bzw. 14 einzelnen Steinmeteoriten) in Gewichtsprozenten. In den Spalten 4 und 7 sind die relativen Atomkonzentrationen der Erden in diesen Endpräparaten wiedergegeben, und zwar ist dabei der Wert für $\text{Sm} = 100$ gesetzt. In Spalte 8 sind die Mittelwerte aus den Spalten 4 und 7 gebildet, wobei Serie II entsprechend ihrem größeren Bestande an Einzelmeteoriten mit größerem Gewicht belastet wurde. Man erkennt, daß die Abweichungen der Resultate aus den beiden Serien voneinander gering sind; sie sind hauptsächlich durch die Ungenauigkeit der photographischen Methode bedingt. Man ist daher wohl berechtigt, von einer bestimmten Meteoritenhäufigkeit der Erden zu sprechen¹⁾.

In Tabelle 9 nennt Spalte 1 die Symbole der Elemente, Spalte 2 enthält die aus den beiden Serien I und II gemittelten Massenanteile der Erden in Steinmeteoriten. Spalte 3 gibt die absoluten Massenhäufigkeiten einiger Erden in Eisenmeteoriten wieder. Die Werte in dieser Spalte sind — wie schon in Abschnitt I, 6. gesagt wurde — wegen ihrer Kleinheit nicht mit der gleichen Genauigkeit bestimmt, zeigen aber einen ähnlichen Gang wie die in Spalte 2; insgesamt dürfte der Erdengehalt der Eisenmeteoriten etwa 4% desjenigen der Steinmeteoriten betragen. Spalte 4 gibt die Atomhäufigkeiten der Erden in Steinmeteoriten wieder, wobei die Summe der Atome aller Elemente in Steinmeteoriten = 1 gesetzt wurde²⁾.

Aus den Spalten 2 und 4 ergibt sich, daß die Summe der Erden in Steinmeteoriten $3,229 \cdot 10^{-5}$ der Masse und $7,328 \cdot 10^{-6}$ der Zahl aller Atome beträgt.

Aus den Tabellen 8 und 9 ersieht man, daß Sc und Y die häufigsten Erden sind. Ihre Massenhäufigkeiten sind annähernd gleich und ihre Atomhäufigkeiten verhalten sich zueinander fast wie 2:1.

In Fig. 1 sind nach Tabelle 8, Spalte 8, die relativen Atomhäufigkeiten der Elemente La bis Cp zur Veranschaulichung graphisch

¹⁾ Vgl. I. NODDACK u. W. NODDACK, Svensk Kem. Tidskr. **46** (1934), 179.

²⁾ Die hierzu erforderlichen Daten über die Zusammensetzung der Meteoriten wurden der Arbeit von I. u. W. NODDACK [Naturwiss. **18** (1930), 757] entnommen.

Tabelle 8
Relative Erdengehalte in Steinmeteoriten

1	2	3	4	5	6	7	8
Ele- ment	I. Serie			II. Serie			Mittel aus den Spalten 4 und 7
	Gewichtsprocente		Atom- anteile im Meteo- riten für Sm=100	Gewichtsprocente		Atom- anteile im Meteo- riten für Sm=100	
	Ver- gleich	Meteorit- end- präparat		Ver- gleich	Meteorit- end- präparat		
Sc . .	8,02	8,15	1600	7,40	7,95	1560	1575
Y . .	8,55	8,64	860	8,51	8,39	835	844
La . .	3,10	2,76	176	3,03	2,87	183	180
Ce . .	3,40	3,04	192	3,07	3,26	206	201
Pr . .	1,05	1,38	87	1,50	1,31	82	84
Nd . .	4,70	4,56	280	4,55	4,73	290	286
Sm . .	1,81	1,696	100	1,64	1,700	100	100
Eu . .	0,50	0,43	25	0,40	0,40	23	24
Gd . .	2,82	2,63	148	2,36	2,49	140	143
Tb . .	0,85	0,79	44	0,69	0,81	45	45
Dy . .	3,30	3,16	172	3,10	3,27	178	176
Ho . .	1,20	0,94	51	0,75	0,89	48	49
Er . .	2,92	2,71	143	2,58	2,65	140	141
Tu . .	0,55	0,50	26	0,40	0,46	24	25
Yb . .	2,74	2,63	134	2,48	2,51	128	130
Cp . .	0,95	0,87	44	0,69	0,79	40	41

Tabelle 9
Massen- und Atomkonzentrationen der Erden in Meteoriten

1	2	3	4
	Massenhäufigkeit in Steinmeteoriten, Σ Elemente = 1	Massenhäufigkeit in Eisenmeteoriten, Σ Elemente = 1	Atomhäufigkeit in Steinmeteoriten, Σ aller Atome = 1
Sc	5,80 · 10 ⁻⁶	4 · 10 ⁻⁷	28,52 · 10 ⁻⁷
Y	6,13 · 10 ⁻⁶	3 · 10 ⁻⁷	15,29 · 10 ⁻⁷
La	2,05 · 10 ⁻⁶	0,6 · 10 ⁻⁷	3,27 · 10 ⁻⁷
Ce	2,30 · 10 ⁻⁶	0,7 · 10 ⁻⁷	3,64 · 10 ⁻⁷
Pr	0,97 · 10 ⁻⁶	0,2 · 10 ⁻⁷	1,52 · 10 ⁻⁷
Nd	3,37 · 10 ⁻⁶	0,8 · 10 ⁻⁷	5,19 · 10 ⁻⁷
Sm	1,23 · 10 ⁻⁶	0,3 · 10 ⁻⁷	1,81 · 10 ⁻⁷
Eu	0,30 · 10 ⁻⁶	—	0,44 · 10 ⁻⁷
Gd	1,84 · 10 ⁻⁶	0,6 · 10 ⁻⁷	2,59 · 10 ⁻⁷
Tb	0,58 · 10 ⁻⁶	—	0,81 · 10 ⁻⁷
Dy	2,34 · 10 ⁻⁶	0,7 · 10 ⁻⁷	3,19 · 10 ⁻⁷
Ho	0,66 · 10 ⁻⁶	—	0,89 · 10 ⁻⁷
Er	1,93 · 10 ⁻⁶	0,6 · 10 ⁻⁷	2,56 · 10 ⁻⁷
Tu	0,34 · 10 ⁻⁶	—	0,45 · 10 ⁻⁷
Yb	1,85 · 10 ⁻⁶	0,6 · 10 ⁻⁷	2,36 · 10 ⁻⁷
Cp	0,60 · 10 ⁻⁶	—	0,75 · 10 ⁻⁷

dargestellt. Als Abszisse ist die Ordnungszahl, als Ordinate die relative Atomhäufigkeit gewählt.

In der Reihe der Erden von La bis Cp zeigen die gemessenen meteoritischen Häufigkeiten zum Teil erhebliche Abweichungen von den mittleren irdischen Häufigkeiten, die von V. M. GOLDSCHMIDT geschätzt wurden¹⁾. Nd ist in dieser Reihe bei weitem die häufigste Erde und nicht, wie man für die Erdoberfläche annimmt, Ce. Die Häufigkeiten von La und Ce sind einander ähnlich; der Wert für Ce liegt um nur rund 10% höher als der für La, dagegen um 30% niedriger als der für Nd.

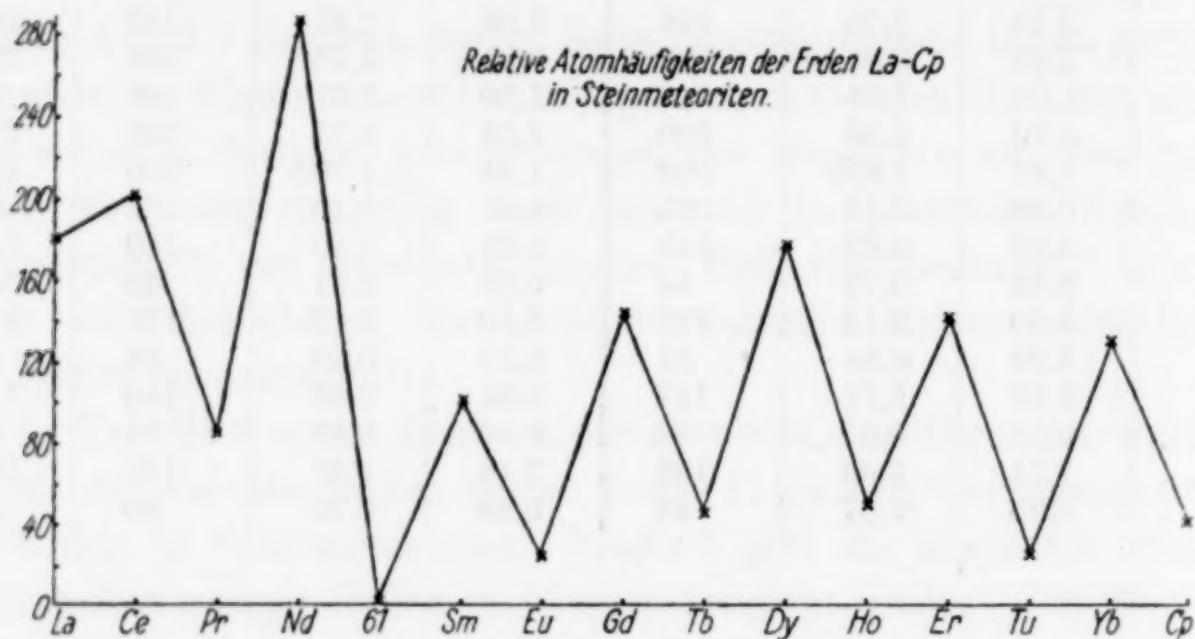


Fig. 1

Von den geradzahligen Erden ist Sm am seltensten. Diese Eigenschaft hängt wahrscheinlich, ebenso wie die große Häufigkeit des Nd, mit dem α -Zerfall des Sm zusammen. In der Reihe Sm—Yb zeigt Dy ein flaches Maximum der Häufigkeit.

Eu ist in Meteoriten lange nicht so selten, wie es für das irdische Vorkommen bisher angegeben wird¹⁾. Es hat etwa dieselbe Häufigkeit wie Tu.

Die geradzahligen Elemente sind zwar auch unter den Erden häufiger als die benachbarten ungeradzahligen, jedoch ist der Unterschied viel geringer als bisher angenommen wurde. Mit geringen Abweichungen ist das Verhältnis geradzahlige Erde:benachbarter ungeradzahliger Erde ungefähr gleich 3:1, nicht aber 7:1¹⁾.

In keinem der Endpräparate wurde eine Spur des bisher unbekannten Elementes mit der Ordnungszahl 61 gefunden.

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN, Osloer Akad. Ber. 1924, Nr. 5.

Ein ganz anderes Bild ergibt sich, wenn man nicht die Häufigkeiten der Erdelemente selbst, sondern die Häufigkeiten ihrer Isotopen darstellt. In Tabelle 10 und Fig. 2 wurde diese Darstellung unter der Annahme vorgenommen, daß die von ASTON an den einzelnen irdischen Erden bestimmten Isotopenkonzentrationen auch für die meteoritischen Erden gelten.

Tabelle 10
Relative Atomhäufigkeiten der Isotopen der Elemente La-Cp in Steinmeteoriten

1	2	3	4	1	2	3	4
Massenzahl	Symbol	Häufigkeit in % der betr. Erde	Relative Atomhäufigkeit der Isotopen	Massenzahl	Symbol	Häufigkeit in % der betr. Erde	Relative Atomhäufigkeit der Isotopen
139	La	100	180	157	Gd	17	24,3
140	Ce	89	179	158	Gd	23	32,9
141	Pr	100	84	159	Tb	100	45
142	Ce	11	22	160	Gd	16	22,9
142	Nd	36	103	161	Dy	22	38,7
143	Nd	11	31,4	162	Dy	25	44
144	Nd	30	85,8	163	Dy	25	44
144	Sm	3	3	164	Dy	28	49,3
145	Nd	5	14,3	165	Ho	100	49
146	Nd	18	51,5	166	Er	36	50,8
147	Sm	17	17	167	Er	24	33,8
148	Sm	14	14	168	Er	30	42,3
149	Sm	15	15	169	Tu	100	25
150	Sm	5	5	170	Er	10	14,1
151	Eu	50,6	12,1	171	Yb	9	11,7
152	Sm	26	26	172	Yb	24	31,2
153	Eu	49,4	11,9	173	Yb	17	22,1
154	Sm	20	20	174	Yb	38	49,4
155	Gd	21	30	175	Cp	100	41
156	Gd	23	32,9	176	Yb	12	15,6

In Tabelle 10 enthält Spalte 1 die Massenzahlen, Spalte 2 die Symbole, Spalte 3 die Häufigkeit der durch Spalten 1 und 2 definierten Atomart in Prozenten der betreffenden Erde nach ASTON¹⁾, während Spalte 4 die aus Spalte 3 und aus Tabelle 8, Spalte 8 berechnete relative Atomhäufigkeit der Erden-Isotopen wiedergibt.

In Fig. 2 wurde als Abszisse das Atomgewicht, als Ordinate die relative Atomhäufigkeit der Isotopen gewählt.

Nur die Massenzahlen 142 und 144 sind unter den Erden-Isotopen je 2mal vertreten und keine Massenzahl zwischen 139 und 176 fehlt. Die häufigsten Atomarten innerhalb der Reihe sind das La-Isotop mit der Masse 139 und das Ce-Isotop mit der Masse 140. Die

¹⁾ F. W. ASTON, Proc. Roy. Soc. 146 (1934), 46.

seltensten Atomarten sind die Sm-Isotopen 144 und 150. Die ungeradzahligen Reinelemente Pr 141, Tb 159, Ho 165, Cp 175 und selbst Eu 151 und Tu 169 bilden keine Minima der Häufigkeitskurve. Man kann also die Regel von HARKINS nicht auf die Isotopen ausdehnen.

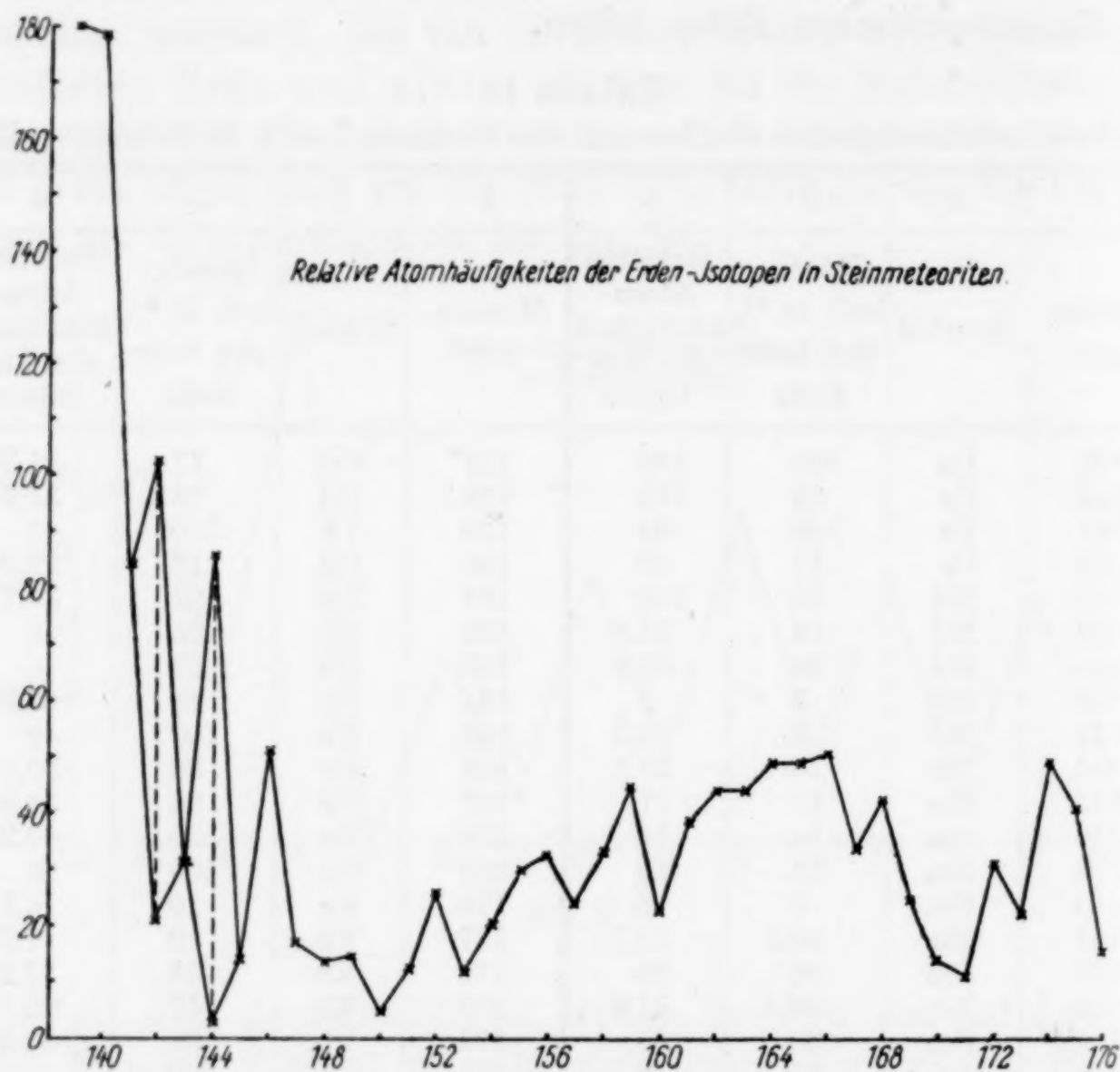


Fig. 2

Auffällig sind die Minima der Häufigkeit in der Gegend von 150 und der von 171. Da in der Reihe der hier dargestellten Isotopen mindestens eine radioaktive Atomart (von Sm) vorhanden ist und da diese Atomart das um 4 Einheiten kleinere Nd-Isotop liefern muß, ist der Verlauf der Kurve abhängig vom Alterszustand der Elemente der Meteoriten.

In einer weiteren Arbeit sollen die irdischen Häufigkeiten der Erden untersucht und Schlüsse auf das Alter der irdischen und der meteoritischen Elemente gezogen werden.

Freiburg i. Br., Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1935.

Eine neue Gruppe von Komplexverbindungen: Komplexverbindungen, deren Zentralion ein komplexes Kation ist

IV. Mitteilung: Zweischalige Arsenato-Komplexverbindungen mit komplexen Kobalt-Kationen als Zentralionen

Von H. BRINTZINGER und H. OSSWALD

Die Existenz der zweischaligen Phosphatokomplexverbindungen läßt auch das Vorhandensein zweischaliger Arsenatokomplexverbindungen als möglich erscheinen, um so mehr als die Arsenationen ein so starkes elektrostatisches Potential besitzen, daß sie in wäßriger Lösung unter Bindung von Wassermolekülen Aquokomplexe zu bilden vermögen¹⁾. Infolgedessen müssen sie nach unseren Erfahrungen in Gegenwart von Ionen, die sich als Zentralionen eignen, sich an diese unter Bildung komplexer Arsenatoionen anlagern können.

Die Fähigkeit des Arsenations, mit komplexen Kationen zweischalige Komplexverbindungen aufbauen zu können, geht schon aus den folgenden von uns beobachteten Erscheinungen hervor: Manche in Wasser schwerlöslichen Komplexverbindungen, wie $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_2$, lösen sich in Arsenatlösungen leicht auf; manche in Wasser leicht zersetzlichen Verbindungen, wie $\left[\text{Co}_2 \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_{10} \\ \text{O}_2 \end{smallmatrix} \right] (\text{NO}_3)_4$, sind in einer Lösung von Arsenat beständig; ferner liegen die Komplexverbindungen in Arsenatlösung, wie Überführungsversuche zeigten, als Anionen vor.

Die Ionengewichte der zweischaligen Arsenatokomplexverbindungen bestimmten wir wiederum mit der Dialysenmethode. Als Lieferanten für die komplexen Zentralionen wurden, wie stets bisher, verschiedene komplexe Kobalt(3)-Amminsalze verwendet. Die Versuchsbedingungen entsprachen völlig den bei der Bestimmung der

¹⁾ H. BRINTZINGER u. CH. RATANARAT, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 317.

zweischaligen Phosphatokomplexe¹⁾ eingehaltenen, nur daß an Stelle der 3 n-K₂HPO₄-Lösung eine 3 n-K₂HASO₄-Lösung angewandt wurde. Das in der Innen- und der Außenflüssigkeit des Dialysators in genau gleicher Konzentration vorhandene Arsenat dient sowohl als Fremdelektrolyt, um den untersuchten Ionen bei der Diffusion die elektrostatische Unabhängigkeit von ihren zugehörigen entgegengesetzt geladenen Ionen zu gewährleisten, als auch als Lieferant für die Liganden, die sich an die komplexen als Zentralionen ausersehenen Kationen unter Bildung der zweischaligen komplexen Arsenato-Anionen anlagern sollen. Als Vergleichsion benützten wir CrO₄²⁻-Ion, das ebenso wie die komplexen Kationen 0,05 molar in der Arsenatlösung aufgelöst wurde. Die Bestimmung der Konzentration der Lösungen an den komplexen Ionen erfolgte mit Hilfe des ZEISS'schen Stufenphotometers, die Bestimmung der Konzentration des CrO₄²⁻-Ions jodometrisch nach erfolgter Entfernung des Arsenats aus der Lösung. Zur Befreiung der Lösung von Arsenat wurde in salzsaurer Lösung mit schwefliger Säure reduziert, wobei das fünfwertige Arsen in dreiwertiges überging, zugleich wurde dabei das Chromat zu Chrom(3)-Ion reduziert. Das Arsen(3)-Ion wurde nun mit Schwefelwasserstoff als As₂S₃ gefällt. Das im Filtrat vom As₂S₃ vorhandene Chrom(3)-Ion wurde nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs zu Chromat oxydiert und jodometrisch bestimmt. Die Dialysenkoeffizienten wurden aus den gefundenen Konzentrationen c_0 und c_t ($t = 1/2, 1$ und $1 1/2$ Stunden) nach $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$ berechnet, die Ionengewichte M_x der komplexen Ionen aus deren Dialysenkoeffizienten λ_x und den Dialysenkoeffizienten des Bezugsions λ_{CrO_4} sowie dem Ionengewicht dieses Bezugsions M_{CrO_4} nach $M_x = \frac{(\lambda_{\text{CrO}_4})^2}{(\lambda_x)^2} M_{\text{CrO}_4}$. Die so erhaltenen Ionengewichte, die aus ihnen abzuleitenden Formulierungen für die zweischaligen Arsenatoionen, sowie die zugehörigen Dialysenkoeffizienten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Arsenation in passender Konzentration bildet mit den Kobaltamminkationen als Zentralionen Tetraarsenato-kobalti-ammin-Anionen; die zweite komplexe Sphäre weist also auch hier stets die Koordinationszahl 4 auf, genau so wie die zweite Sphäre der früher beschriebenen Phosphato-¹⁾, Oxalato-²⁾ und Sulfato-kobalti-ammin-Anionen²⁾. In allen Fällen ergibt sich derselbe Aufbau der neuen

¹⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 33.

²⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 253; **224** (1935), 283.

Tabelle 1

In 3 n-K ₂ HAsO ₄ gelöstes Kation	λ_x	$\lambda_{CrO_4^{2-}}$	Ionengewicht	
			gef.	berechnet für
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$. . .	0,2390 \pm 0,0007	0,5978	726	$[Co(NH_3)_6](HAsO_4)_4]^{5-}$ 721
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$. . .	0,2370 \pm 0,0031	0,5936	728	$[Co(NH_3)_5(H_2O)](HAsO_4)_4]^{5-}$ 722
$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$. . .	0,2478 \pm 0,0006	0,6115	707	$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2](HAsO_4)_4]^{5-}$ 723
$[Co(NH_3)_5(NO_3)]^{2+}$. . .	0,2319 \pm 0,0015	0,6008	778	$[Co(NH_3)_5(NO_3)](HAsO_4)_4]^{6-}$ 766
$[Co(NH_3)_5(Cl)]^{2+}$. . .	0,2398 \pm 0,0028	0,6008	729	$[Co(NH_3)_5(Cl)](HAsO_4)_4]^{6-}$ 739
$[Co(NH_3)_4(SO_4)]^{1+}$. . .	0,2334 \pm 0,0045	0,6064	783	$[Co(NH_3)_4(SO_4)](HAsO_4)_4]^{7-}$ 783
$[Co(NH_3)_4(F_2)]^{1+}$. . .	0,2467 \pm 0,0026	0,6115	713	$[Co(NH_3)_4(F_2)](HAsO_4)_4]^{7-}$ 725
$[Co(en)_3]^{3+}$	0,1968 \pm 0,0017	0,5978	1071	$[Co_2(en)_6](HAsO_4)_4]^{2-}$ 1038
$[Co_2(NH_3)_{10}(O_2)]^{4+}$. .	0,2174 \pm 0,0055	0,5978	878	$[Co_2(NH_3)_{10}(O_2)](HAsO_4)_4]^{4-}$ 880
$[Co_2(NH_3)_{10}(O_2)]^{5+}$. .	0,1834 \pm 0,0015	0,5936	1214	$[Co_2(NH_3)_{10}(O_2)(H_2O)_{18}](HAsO_4)_4]^{3-}$ 1204
$[Co(NH_3)_4(CO_3)]^{1+}$. . .	0,3526 \pm 0,0072	0,6008	337	$[Co(NH_3)_4(CO_3)HAsO_4]^{1-}$ 327

komplexen Anionen, wie wir ihn früher schon beobachtet haben: vier negativ geladene Liganden lagern sich an das komplexe Kation an, die Ionengewichte entsprechen der Summe der Gewichte der vier Liganden plus dem Gewicht des komplexen Zentralions, wobei als Gewicht des komplexen Zentralions dasjenige eingesetzt werden muß, das bei der Bestimmung des Gewichts dieses Ions in nitrat- oder chloridhaltiger Lösung gefunden wurde. Dieses entspricht in fast allen Fällen dem auf Grund der gebräuchlichen Formulierung zu erwartenden Gewicht; auffallenderweise wird das Äthylendiamin-cobaltion sowohl in diesen Lösungen sowie als Zentralion stets als zweikerniges Ion $[Co_2(en)_6]^{6+}$ gefunden.

Das Carbonato-tetrammin-cobalti-Ion bildet in Gegenwart von Arsenation nur ein einschaliges komplexes Anion, infolge der geringen Raumbeanspruchung des Carbonatrestes findet in der inneren Schale noch ein Arsenatrest Platz zur Bildung eines Arsenato-

carbonato-tetrammin-cobalti-Anions, das nun als negativ geladenes Ion nicht mehr als Zentralion für die Anlagerung weiterer Arsenatogruppen dienen kann. Sowohl die Arsenato- wie die Carbonatogruppe sind in diesem Anion einzählige Liganden.

Über die präparative Darstellung der zweischaligen komplexen Arsenatoverbindungen sowie die physikalische und weitere chemische Untersuchung derselben werden wir später berichten.

Der Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts danken wir bestens für die freundliche Unterstützung unserer Arbeit.

Jena, *Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1935.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 66.¹⁾

Über die Sulfide des Rhodiums

Von ROBERT JUZA, OTTO HÜLSMANN und KARL MEISEL

Mitgeteilt von WILHELM BILTZ

Mit 4 Figuren im Text

Die Chemie der Sulfide des Rhodiums ist ziemlich verwickelt und es ist längere Zeit vergangen, bis wir nunmehr auf Grund präparativer, tensionsanalytischer und röntgenographischer Beobachtungen in der Lage sind, Genaueres über die Gleichgewichtsstoffe im System Rh/S auszusagen und diese mit den Angaben der Literatur zu vergleichen: Die Literatur nennt die Verbindungen RhS, Rh₂S₃, RhS₂ und Rh₂S₅. Rh₂S₃ ist durch Sulfurierung von Rhodiummetall mittelst Pyrit von DEBRAY 1882 und von LEIDIÉ 1888 durch Einwirkung von H₂S auf Rhodiumchlorid, d. h. also auf trockenem Wege, und ferner von GIBBS 1864 durch Fällern erhalten worden. In unserem Zustandsdiagramme tritt unter den Sulfiden mittleren Schwefelgehaltes außer dem Rh_2S_3 noch das Sulfid Rh_4S_3 auf, d. h. das Rhodium bildet als Gleichgewichtsstoffe eben gerade die Stoffe aus, die wir im Zustandsdiagramme des Systems CoS/CoS₂¹⁾ vermißten; in der Chemie des Kobalts erhielt man ein Sesquisulfid nur auf nassem Wege bei tiefer Temperatur; aber es ist wärmeunbeständig und ein Kobalt-Thiospinell ist nur als Mineral im wesentlichen in Begleitung anderer Sulfide bekannt. Von besonderem Interesse sind die höher geschwefelten Rhodiumverbindungen und das niederste Rhodiumsulfid. Schwefelarme Rhodiumpräparate sind aus Metall (BERZELIUS, WOLLASTON) oder Ammoniumrhodiumchlorid mit Schwefel (VAUQUELIN) erhalten worden oder man stellte sie durch Glühen gefällter Rhodiumsulfide dar. Als Formel hat sich RhS ein-

¹⁾ Mitteilung 65: O. HÜLSMANN u. W. BILTZ, Tensionsanalyse des Systems CoS/CoS₂, Z. anorg. u. allg. Chem. 224 (1935), 73.

gebürgert. Indessen gibt bereits der älteste Autor auf diesem Gebiete VAUQUELIN¹⁾ 1813 an, sein hochgeglühtes Präparat habe 80% Rhodium und 20% Schwefel enthalten. Das entspricht der Formel $\text{RhS}_{0,80}$. In der Tat führt das tensionsanalytische Zustandsdiagramm zu der Formel $\text{RhS}_{0,88}$ entsprechend $[\text{Rh}_9\text{S}_8]$. Damit soll nicht verneint werden, daß ein Rhodiummonosulfid als Tieftemperaturpräparat durch Fällung dargestellt und über ein gewisses Temperaturbereich konserviert werden kann²⁾. Unter den höheren Sulfiden nahm man die Existenz eines Disulfides als so selbstverständlich an, daß bei der Röntgenuntersuchung eines solchen Präparates auf Analyse und Dichtebestimmung verzichtet wurde. Indessen stellten L. WÖHLER, K. EWALD und H. G. KRALL³⁾ präparativ fest, daß die höchste Grenzverbindung von Rhodium mit Schwefel ein Rhodiumpentasulfid der Formel $[\text{Rh}_2\text{S}_5]$ ist. Die Aufnahme des tensionsanalytischen Zustandsdiagrammes zeigte das gleiche, wie die genannte präparative Erfahrung, daß die schwefelreichste Rhodiumverbindung diese Formel besitzt und ferner darüber hinaus, daß ein Rhodiumsulfid von der Formel des Pyrits RhS_2 überhaupt nicht existiert, sondern daß ein Gleichgewicht $\text{Rh}_2\text{S}_5/\text{Rh}_2\text{S}_3/\text{S}$ -Dampf mit zweiphasigem Bodenkörper besteht. Röntgenographisch ergab sich des weiteren, daß die Kristallstruktur des Pyrits unter den schwefelreichen Rhodiumpräparaten überhaupt nicht aufgefunden werden kann. Das, was man hier bisher „ziemlich sicher als Pyritstruktur“⁴⁾ beschrieben hatte, ist in Wirklichkeit ein, dem Pyrit-Typ allerdings sehr ähnlicher, neuer Strukturtyp, der Pseudopyrit-Typ.

Hiernach bestehen im System Rh/S als Gleichgewichtsstoffe: Rh_2S_5 , Rh_2S_3 , Rh_3S_4 , Rh_9S_8 . Dagegen ist hier als Gleichgewichtsstoff zu streichen RhS_2 und RhS , sowie ferner als hier zuständiger Gittertyp der Pyrit-Typ. Unser Befund ordnet sich vortrefflich zwischen die Erfahrungen beim Kobalt und Iridium⁵⁾. Beim Iridium kristallisiert die höchste Schwefelungsstufe ebenfalls im Pseudopyrit-Typ; außer dieser bildet Iridium nur das Sesquisulfid, aber als Gleichgewichtsverbindung kein niederes Sulfid, auch nicht das mehrfach

¹⁾ Vgl. SCHWEIGGER's Journal 12 (1814), 285.

²⁾ L. R. VON FELLENBERG, Pogg. Ann. 50 (1840), 63.

³⁾ L. WÖHLER, K. EWALD u. H. G. KRALL, Ber. 66 (1933), 1644; vgl. H. G. KRALL, Dissertation, Darmstadt. 1933.

⁴⁾ L. THOMASSEN, Z. phys. Chem. B. 4 (1929), 283.

⁵⁾ O. HÜLSMANN u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 224 (1935), 73; J. LAAR, Dissertation, Hannover. 1935.

beschriebene IrS. Hierüber würde später ausführlicher zu berichten sein.

Über den Arbeitsgang bei der Untersuchung der Rhodiumsulfide wäre folgendes zu sagen: R. JUZA nahm mit Präparaten aus Metall und Schwefel, sogenannten „synthetischen“ Präparaten, das tensionsanalytische Zustandsdiagramm auf und fand die soeben genannten Stoffe, aber keine anderen. Das Röntgenbild der höchsten Grenzverbindung schien zunächst dem Pyrit zu entsprechen, aber die aus einem Pyritgitter abgeleitete Röntgendichte war völlig unvereinbar mit den beobachteten Dichten. So wurde eine besonders eingehende Nachprüfung der Existenzbedingungen von Rh_2S_5 wünschenswert, wobei außer den synthetischen Präparaten auch aus RhCl_3 und Schwefel, nach L. WÖHLER und Mitarbeitern hergestellte, sogenannte „Wöhlerpräparate“, benutzt werden sollten. Ferner war eine eingehende Strukturuntersuchung des Rh_2S_5 nötig, die zur Auffindung des neuen Gittertyps führte. Da R. JUZA Hannover verließ, setzte O. HÜLSMANN die chemische und physikalische Arbeit fort. Die Strukturuntersuchung lag bei K. MEISEL, der hier über seine Ergebnisse nur soweit berichtet, als es für die Ergänzung des Zustandsdiagrammes nötig ist; über den Pseudopyrit-Typ wird später ausführlicheres mitgeteilt werden¹⁾.

1. Das System Rhodium-Schwefel (R. Juza)

Präparate und Analysen. Das als Ausgangsmaterial dienende metallische Rhodium war dankenswerterweise von der Firma W. C. Heraeus, Hanau, als Leihgabe zur Verfügung gestellt. Zur Synthese der Sulfide aus Metall und Schwefel verfuhr man, wie u. a. bereits beim System Osmium/Schwefel²⁾ beschrieben. Die in einem Quarzröhrchen erhitzte Beschickung reagierte unter Aufglühen; eine weitere Schwefelaufnahme wurde aber erst durch Erhitzen auf helle Rotglut, d. h. durch thermische Auflockerung und Erzeugung eines höheren Überdruckes des unverbunden gebliebenen Schwefels erzielt. Die Präparate waren zum Teil stark gesintert. Die in Tabelle 1 aufgeführten Präparate Nr. 6 und Nr. 9 sind in dieser Weise dargestellt; aber wie man bei Nr. 9 aus der letzten Spalte der Tabelle sieht, gelangte man in einer Etappe nicht wesentlich über einen Schwefelgehalt $\text{RhS}_{1,5}$ hinaus. Bei weiteren Darstellungen ging man daher von vorgeschwefelten, sorgfältig zerriebenen Vorproben aus, z. B. für

¹⁾ Vorläufige Mitteilung K. MEISEL, Angew. Chem. 48 (1935), 520.

²⁾ R. JUZA, Z. anorg. u. allg. Chem. 219 (1934), 129.

Präparat Nr. 10 von einem $\text{RhS}_{1,40}$ und gelangte in kurzer Zeit bis RhS_2 . Die vollständige Aufschwefelung bis Rh_2S_5 gelang jedoch erst durch verhältnismäßig sehr langes Erhitzen und langsames Abkühlen. Den Versuchen 14 und 15 ist zu entnehmen, daß ein etwa dreitägiges Verweilen bei 730° und langsames Abkühlen ausreichen dürfte. Eine Reihe anderer Präparate wurde durch tensionsanalytischen Abbau höherer Sulfide erhalten (Nr. 1—5 und 7 und 8).

Tabelle 1
Rhodiumsulfid-Präparate (R. JUZA)

Nr.	Ausgangsstoff	Zusammensetzung des eingewogenen Gemisches	Art der Darstellung	Erhitzungs- und Abkühlungszeit in Std.	% Rh	% S	$n^1)$
1	Präp. 10	—	Abbau	—	81,18	18,71	0,74
2	Präp. 5	—	„	—	78,60	21,54	0,879
3	Präp. 7	—	„	—	78,45	21,56	0,882
4	—	—	„	—	71,32	28,52	1,28
5	Präp. 10	—	„	—	70,78	29,03	1,32
6	Rh	$\text{Rh/S}_{1,5}$	Synthese	1; $1\frac{1}{2}$	—	—	1,46 ⁴⁾
7	Präp. 11	—	Abbau	—	68,34	31,61	1,49
8	Präp. 15	—	„	—	68,01	—	1,57
9	Rh	$\text{Rh/S}_{2,0}$	Synthese	10; 3	—	—	1,59 ⁴⁾
10	$\text{RhS}_{1,40}$	$\text{Rh/S}_{2,1}$	„	1; $\frac{1}{2}$	62,33	37,45	1,93
11	$\text{RhS}_{1,19}$	$\text{Rh/S}_{2,2}$	„	1; $1\frac{1}{2}$	61,77	38,10	1,98
12	$\text{RhS}_{1,65}$	$\text{Rh/S}_{2,6}$	„	$\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$	—	—	2,0 ⁴⁾
13	$\text{RhS}_{1,55}$	$\text{Rh/S}_{2,28}$	„	48 ²⁾ ; 1	58,50	—	2,28
14	$\text{RhS}_{2,28}$	$\text{Rh/S}_{4,1}$	„	12 ²⁾ ; 1	56,70	43,24	2,45
15	$\text{RhS}_{1,18}$	$\text{Rh/S}_{3,0}$	„	170 ³⁾	—	—	2,48 ⁵⁾

Zur Analyse wurden die Sulfide in einem Quarzgeräte unter Sauerstoff bei Gebläsetemperatur abgeröstet⁶⁾ und die Abgase in vorgelegtem, erhitztem, festem Natriumcarbonat und einer Vorlage mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd von Schwefeloxyden befreit.

¹⁾ Gramm-Atome S auf 1 Gramm-Atom Rh.

²⁾ Auf 720° erhitzt.

³⁾ Das Präparat wurde auf 750° erhitzt und dann im Laufe von 170 Stdn., also sehr langsam von 750° auf 430° abgekühlt.

⁴⁾ Aus der Einwaage nach Abzug des in der Spitze des Quarzröhrchens verdichteten freien Schwefels berechnet.

⁵⁾ Aus dem tensionsanalytischen Versuch.

⁶⁾ Erhitzte man beim Abrösten nicht hinreichend stark, so hinterblieb eine freilich nur geringe Spur Schwefels im Röstrückstand, wie das der allgemeinen Erfahrung bei Röstanalysen (W. GEILMANN in H. u. W. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen Leipzig 1930, S. 292) entspricht. Diese Schwefelspuren im Röstgute machten sich unter Umständen beim Reduzieren des Rhodiums als Schwefelwasserstoff bemerkbar.

Zur Schwefelbestimmung verfuhr man dann weiter wie üblich. Der aus Rhodiumoxyden bestehende Rückstand wurde zum Metall reduziert.

Tensionsanalytische Feststellung der Gleichgewichtsverbindungen aus Rhodium und Schwefel. Die Tensionsanalyse wurde nach dem hier üblichen Verfahren durchgeführt; die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und in Fig. 1 (Messungsergebnisse mit \circ bezeichnet) dargestellt. Die 340°-Isotherme wurde mit einem Präparate, das freien Schwefel enthielt, aufgenommen. In Fig. 1 ist der bei 340° bestehende Dampfdruck reinen Schwefels zum Vergleich eingetragen. Wie man sieht, wird dieser von dem Präparate nahezu erreicht. Charakteristisch ist der scharfe Abfall des Druckes auf Null bei der Konzentration $\text{RhS}_{2,48}$ und die erst bei wesentlich höherer Temperatur (757°) gemessene Horizontale mit Drucken zwischen etwa 130 und 140 mm. Hierdurch ist tensionsanalytisch diese Verbindung, das Rhodumpentasulfid, als Grenzverbindung erfaßt. Das folgende Zweiphasengebiet (757°-Horizontale) endet scharf beim Rhodiumsesquisulfid; Andeutungen für die Existenz einer Zwischenstufe, also etwa RhS_2 , fanden sich nicht. Allerdings muß gesagt werden, daß die Gleichgewichtseinstellung längs der 757°-Isothermen sehr träge verläuft und von unten, wie besonders von oben mehrere Tage beansprucht. Der für $n=2,48$ in die Fig. 1 eingetragene p -Wert von 127 mm ist von oben nicht kontrolliert und daher als unterer Grenzwert gekennzeichnet. Dagegen sind die zur Begutachtung der Affinität benutzten p/t -Werte der Tabelle 4 sämtlich von beiden Seiten eingegabelt.

Bei weiterem Schwefelabbau geht das Sesquisulfid bei Temperaturen von etwa 1000° in Rh_3S_4 und schließlich in Rh_9S_8 über. Bei der Zusammensetzung RhS fanden sich keinerlei Hinweise auf eine eigene Phase; ein Monosulfid besteht also im Tensionsgleichgewichte nicht. Die Existenzgebiete der beiden Verbindungen Rh_2S_3 und Rh_3S_4 liegen sehr nahe beieinander; die Temperaturen gleichen Zersetzungsdruckes unterscheiden sich nur um etwa 40°. In beiden Zweiphasengebieten $\text{Rh}_2\text{S}_3/\text{Rh}_3\text{S}_4$ und $\text{Rh}_3\text{S}_4/\text{Rh}_9\text{S}_8$ vollzieht sich die Gleichgewichtseinstellung von oben und unten in $\frac{1}{2}$ —1 Stunde, d. h. sehr rasch. Es machte keine Schwierigkeiten, hier die Versuche zu häufen, um zu zeigen, daß die genannten drei Stoffe individuelle, nicht nennenswert miteinander mischbare Verbindungen und keine festen Lösungen sind. Wie man aus 4 Isothermen (953°, 1003°, 1043°, 1083°) sieht, sind die Zersetzungsdrucke in den Zweiphasengebieten von der Zusammensetzung der Bodenkörper weit-

Tabelle 2

Isothermen zum System Rh/S; R. JUZA

Einwaagen jeweils 1—2 g. Drucke in Millimeter. u = Einstellung von unten,
 o = Einstellung von oben**Versuchsreihe bei 340°.** Präparat Nr. 15, d. h. $\text{RhS}_{2,48}$ plus dem nicht gebundenen Schwefel aus der ursprünglichen Beschickung

P_u . . .	98 ¹⁾	96	13	0 ²⁾
n . . .	2,75	2,64	2,51	2,41

Versuchsreihe bei 757°

Präparat:	vgl. Tabelle 4	Nr. 11	Nr. 10	Nr. 10
p_u . . .	122	110	110	0
p_o . . .	148	150	170	—
n . . .	2,06	1,97	1,65	1,49

Versuchsreihe bei 953°. Präparat Nr. 7

p_u . . .	19	—	17	17	12	8	7	7	7	6	0
p_o . . .	21	18,5	—	—	14	8	7	7	—	—	—
n . . .	1,47	1,41	1,38	1,36	1,34	1,19	1,02	0,94	0,90 ₅	0,89	0,88

Versuchsreihe bei 1003°

a) Präparat Nr. 10

p . . .	150	60 (o)	56 (u)	60 (o)	52 (u)	51 (u)	50 (u)	24 (u)
n . . .	1,48	1,45	1,43	1,43	1,40	1,36	1,36	1,33

b) Präparat Nr. 5

p . . .	25 (u)	25 (o)	25 (u)	23 (u)	18 (u)	1
n . . .	1,31	1,27	1,17	1,00	0,92	0,88 ₅

c) Präparat Nr. 7

p_u . . .	60	55	55	20	24	23	24	23	12	0
p_o . . .	—	—	—	29	—	24	24	—	—	—
n . . .	1,47	1,47	1,36	1,34	1,19	1,02	0,94	0,90 ₆	0,89	0,88

Versuchsreihe bei 1043°

a) Präparat Nr. 10

p_u . . .	50	50	1
n . . .	1,34	1,15	0,86

b) Präparat Nr. 7

p_u . . .	139	135	134	55	52	54	52	15	1
p_o . . .	143	—	—	59	55	55	54	—	—
n . . .	1,47	1,41	1,36	1,34	1,21	1,02	0,90 ₅	0,89	0,88

Versuchsreihe bei 1083°. Präparat Nr. 7

p_u . . .	305	292	290	210	122	122	117	121	118	95	19	8
p_o . . .	312	300	—	—	124	—	120	—	—	—	—	—
n . . .	1,46	1,40	1,37	1,35	1,34	1,21	1,02	0,98	0,93	0,90 ₅	0,89	0,88

¹⁾ Bei 340° besitzt freier Schwefel einen Dampfdruck von 103 mm.²⁾ Eine Erhöhung der Temperatur auf 757° ergab mit diesem Präparat eine Tension von 130 mm, d. h. den Druck der entsprechenden Rh_2S_5 -Isothermen.

gehend unabhängig und die Abfallswerte der Isothermen liegen trotz stark variiert Temperaturen bei gleichen stöchiometrischen Konzentrationen. Eine volle Bestätigung dieses Befundes ergaben die Röntgenbilder (vgl. Abschnitt III). Schon hier muß indessen hervorgehoben werden, daß ein Abbauprodukt von Rh_9S_8 , das die Zusammensetzung $\text{RhS}_{0,74}$ (vgl. Tabelle 1, Nr. 1) besaß, deutlich Linien des metallischen Rhodiums aufwies. Wir haben somit bei dem Stoffe Rh_9S_8 sicherlich mit keiner Phase ausgedehnten Homogenitäts-

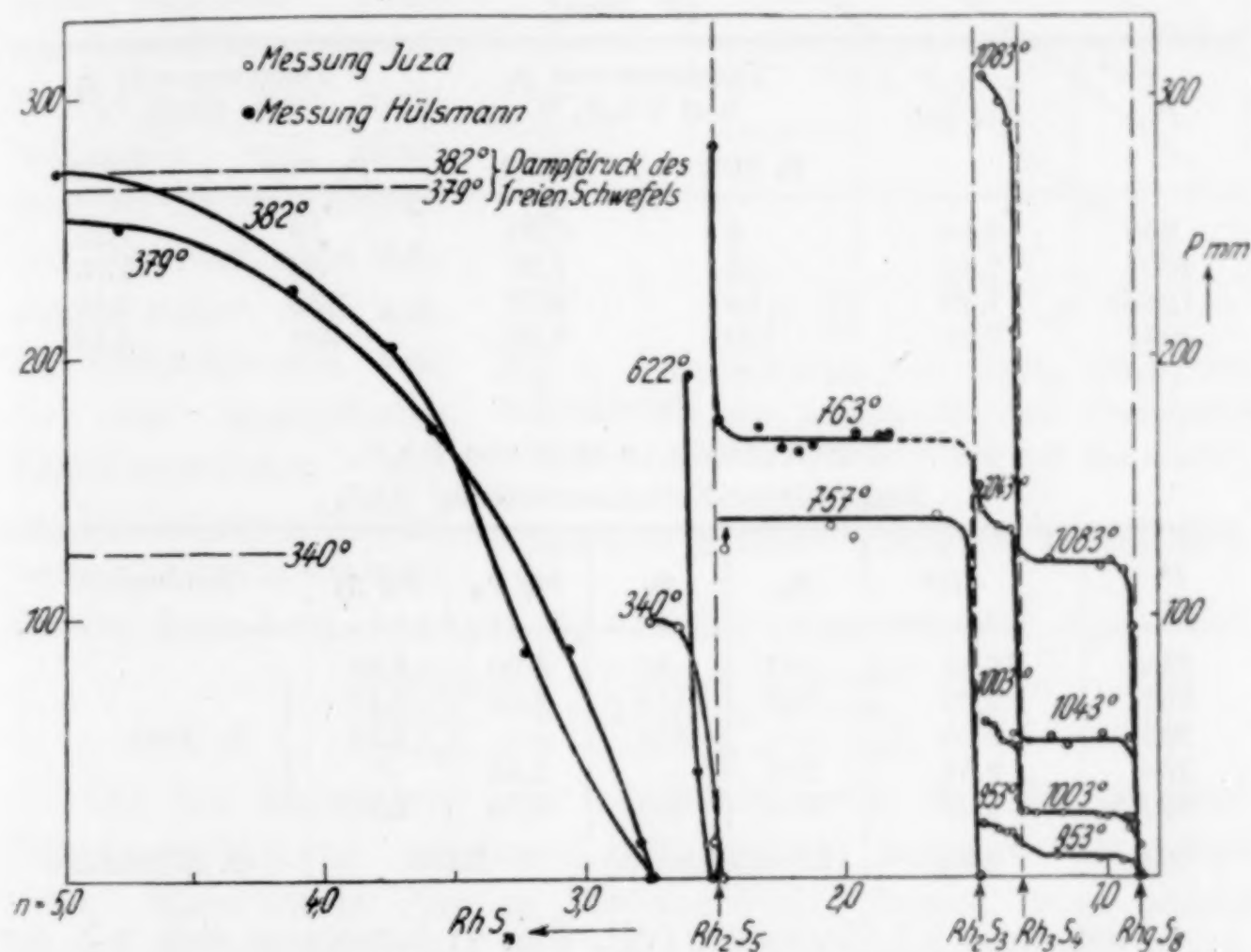


Fig. 1

bereiches etwa infolge von Mischbarkeit mit elementarem Rhodium zu rechnen. Das Präparat $\text{RhS}_{0,74}$ war bei Versuchen, den Schmelzpunkt von Rh_9S_8 zu bestimmen, erhalten worden. Zu diesem Zwecke war Präparat Nr. 2 ($\text{RhS}_{0,879}$) in einem Kreuzofen erhitzt worden; Schmelzen trat bei $1125-1130^\circ$ ein, d. h. bei ziemlich niedriger Temperatur. Schon WOLLASTON hatte die Schmelzpunktserniedrigung, die Rhodiummetall durch Schwefelzusatz erfährt, zur Verformung von Rhodiummaterial benutzt. Rh_9S_8 besitzt beim Schmelzpunkte eine merkliche Schwefeltension; denn das Schmelzgut war bis zu der soeben genannten Konzentration $\text{RhS}_{0,74}$ abgebaut; der aufs neue bestimmte Schmelzpunkt dieses Stoffes lag demgemäß

tiefer, bei 1021—1025°. Die Farbe der schwefelreichen Rhodiumsulfide ist schwarzgrau. Mit sinkendem Schwefelgehalte wird die Farbe der Präparate heller grau; die schwefelarmen Proben besitzen ein ausgesprochen metallisches Aussehen.

Tensionskurven, Sulfurierungswärmen. Die Tensionswerte der Stoffe Rh_3S_4 , Rh_2S_3 und Rh_2S_5 sind in den Tabellen 3 und 4 und der Zeichnung 2 für verschiedene Temperaturen angegeben.

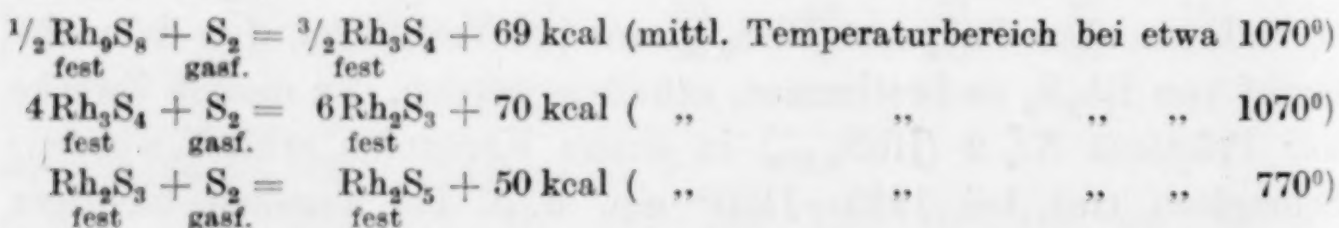
Tabelle 3
(R. JUZA)

t°	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	Tensionswerte p_1 von Rh_3S_4 ¹⁾		Tensionswerte p_2 von Rh_2S_3 ²⁾	
		p_1 mm	$\log p_1$	p_2 mm	$\log p_2$
953	8,16	8	0,90	19	1,28
1003	7,84	24	1,38	56	1,75
1043	7,30	54	1,73	137	2,14
1083	7,38	120	2,08	300	2,48

Tabelle 4
Tensionswerte (p mm) von Rh_2S_5
Bodenkörper-Zusammensetzung $\text{RhS}_{2,1}$

t°	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	p_u	p_o	$\log p_u$	$\log p_o$	Beobachter
715	10,12	40	48	1,60	1,68	R. JUZA
757	9,68	122	148	2,09	2,17	
795	9,36	—	320	—	2,51	
798	9,34	285	—	2,46	—	
830	9,07	575	650	2,76	2,81	
763	9,65	168 (Mittelwert)		2,225		O. HÜLSMANN

Nach dem p/t -Diagramm (vgl. Fig. 2) berechnen sich mit der Formel von VAN'T HOFF die folgenden Teilbildungswärmen für die Anlagerung von je 1 g Molekül gasförmigen S_2 an die schwefelärmere Stufe:

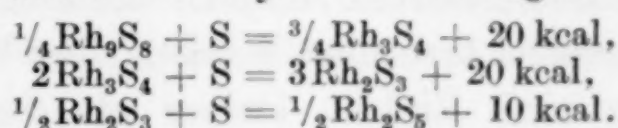


Die Anlagerungswärme des Schwefels ist im letzten Falle sinngemäß am kleinsten, in den beiden ersten Fällen ist sie im Bereiche

¹⁾ Die Tensionswerte beziehen sich auf Bodenkörper-Konzentrationen in der Mitte zwischen Rh_3S_4 und Rh_9S_8 .

²⁾ Die Tensionswerte beziehen sich auf Bodenkörper-Konzentrationen in der Mitte zwischen Rh_2S_3 und Rh_3S_4 .

der Fehlergrenzen gleich groß, was auch zu erwarten war, da die Existenzgebiete der beiden Verbindungen sehr nahe beieinander liegen. Die Bildungswärmen der Rhodiumsulfide, bezogen auf freies Metall und Schwefel (Gesamtbildungswärmen) lassen sich zur Zeit noch nicht angeben. Denn die Schwefeltension von Rh_9S_8 ließ sich nicht bestimmen, weil dieser Stoff zu leicht schmilzt, und kalorimetrische Messungen stehen noch aus. Im nachfolgenden sind die eben angegebenen Reaktionswärmen mit der Verdampfungswärme festen Schwefels (30 kcal) für die kondensierten Systeme umgerechnet:



Die bei Auswertung der p/t -Werte nach der NERNST'schen Näherungsgleichung erhaltenen Wärmewerte liegen 6 bis 4 kcal tiefer. Man würde dies zu berücksichtigen haben, wenn später einmal ein Vergleich der hier ermittelten Wärmewerte mit kalorimetrischen Daten vorgenommen werden sollte.

Die NERNST'sche Näherungsgleichung erlaubt einen unmittelbaren Vergleich der Beobachtungen von JUZA an Rh_2S_5 mit dem Einzeldruckwerte $p = 168 \text{ mm/t} = 763^\circ$, der, wie hier vorweg genommen werden soll, durch zahlreiche Messungen von HÜLSMANN für Rh_2S_5 eingegabelt worden ist. In Fig. 2 liegt dieser Wert etwas oberhalb der Geraden, die nach Tabelle 4 (Beobachtungen von JUZA) gezeichnet ist. Aber die Abweichung ist unwesentlich; der aus dem HÜLSMANN'schen Wertepaar nach NERNST ermittelte Wärmewert deckt sich mit dem Mittelwert, der nach NERNST aus den Messungen von JUZA folgt.

Dichtemessungen. In Tabelle 5 sind unter I die Dichten und Äquivalentvolumina angegeben, wie sie unmittelbar aus den Messungen folgen, die an einer Reihe ausgewählter Präparate mit Petroleum als Sperrflüssigkeit vorgenommen wurden. Unter II finden sich die für die Verbindungen daraus interpolierten bzw. extra-

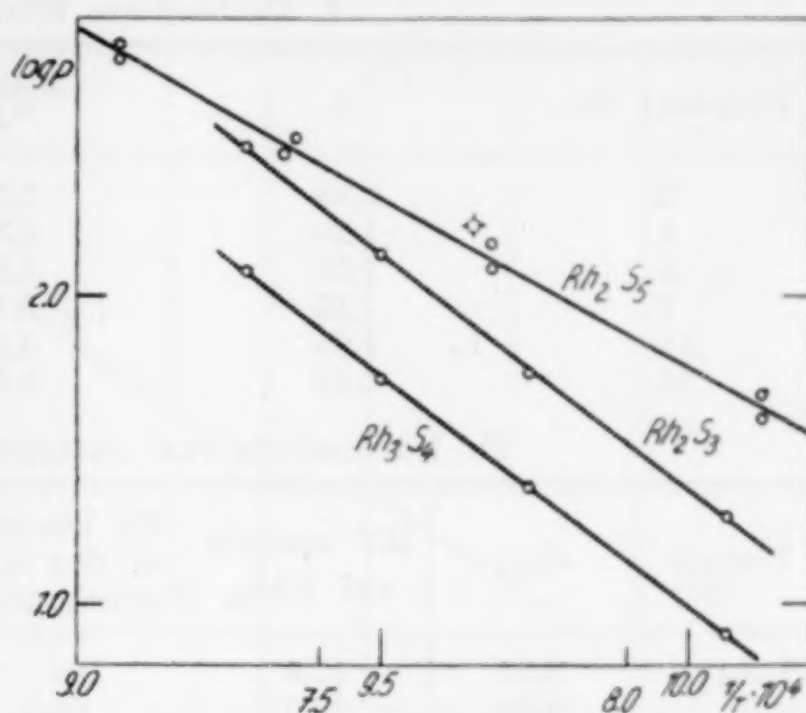


Fig. 2. Tensionskurven von Rh_2S_5 , Rh_2S_3 und Rh_3S_4 . Die mit langen Strichen versehenen Abszissenangaben beziehen sich auf die oberste Kurve

○ Beobacht. R. JUZA; ◊ Beobacht. O. HÜLSMANN

Tabelle 5

Dichten von Rhodiumsulfiden (R. JUZA)

I. Beobachtete Werte

Präparat Nr.	n	$d_4^{25.0}$	MV bezogen auf RhS_n
2	0,88	7,54 ₄	17,4
4	1,28	6,37 ₇	22,6
5	1,32	6,36 ₆	22,8
7	1,49	6,40 ₀	23,6
11	1,98	5,56 ₁	29,9 ₈
14	2,45	5,07 ₂	35,8

II. Interpolierte bzw. extrapolierte Werte

Formel	$d_{25/4}$	MV bezogen auf RhS_n	MV bezogen auf das volle Formelgewicht	Schwefelvol. subtraktiv mit $\text{Rh} = 8,24$
Rh_9S_8 . .	7,51	17,6	158	10,5
Rh_3S_4 . .	6,33	23,0	69,0	11,1
Rh_2S_3 . .	6,40	23,6	47,2	10,2
Rh_2S_5 . .	5,00	36,5	73,0	11,3
Rh_2S_5 . .	4,92	37,2	74,4	11,6

nach R. JUZA

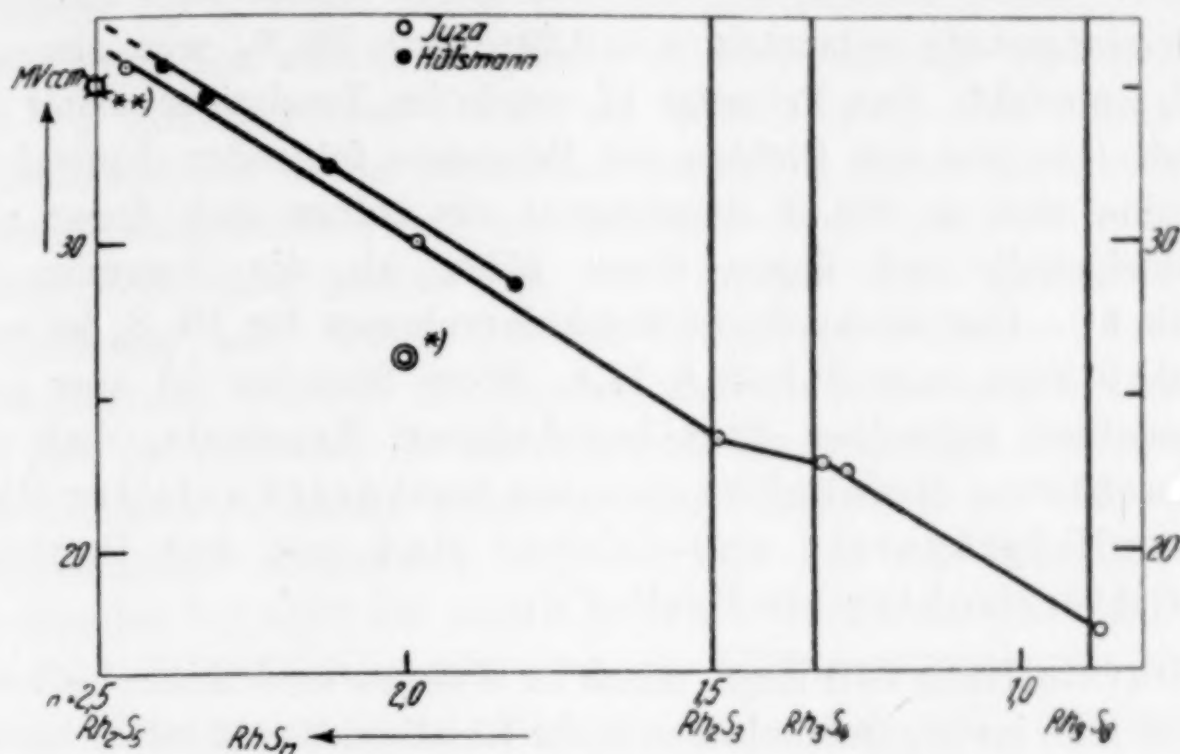
nach O. HÜLSMANN

polierten Werte und die Molekularvolumina der Stoffe. In der letzten Spalte der Tabelle 5, II ist aus den Molekularräumen der Sulfide mit dem Rhodium-Atomvolumen subtraktiv die Raumbeanspruchung des Schwefels berechnet worden. Der bei 11 cm³ liegende Mittelwert ist um eine Einheit kleiner als der Normalwert für Schwefel, der in halbmetallischen Verbindungen 12 beträgt¹⁾. Die Rhodiumsulfide sind also verhältnismäßig dicht. Am dichtesten ist das Sesquisulfid mit dem Schwefel-Inkrement 10,2. Ebendies ergibt sich aus der graphischen Darstellung der beobachteten Äquivalentvolumina in Fig. 3.

In Fig. 3 ist auch das Volumen von RhS_2 eingetragen, wie es sich nach Messungen von THOMASSEN unter Zugrundelegung der Pyritstruktur zu 26,2 ergibt. Aus den Messungen von JUZA folgt für diese Schwefelkonzentration damit völlig unvereinbar der Wert 30. Damit ist der Widerspruch verschärft, der sich schon aus dem Nichtauftreten des Stoffes RhS_2 bei den tensionsanalytischen Beobachtungen ergab. Das Problematische der bisherigen Deutung des Röntgenbildes hätte früheren Beobachtern nicht entgehen können, wenn an dem Röntgenpräparat eine pyknometrische Dichtebestimmung

¹⁾ W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, S. 241. Leipzig bei L. Voss, 1934.

mung ausgeführt worden wäre. Für uns ergab sich die einleitend erwähnte Notwendigkeit einer weiteren Erhärtung unseres tensions-



*) MV_R für Pyrit-Gitter nach L. THOMASSEN
 **) MV_R für Rh_2S_5 im Pseudopyrit-Gitter

Fig. 3. (Vgl. hierzu Tabelle 5 u. 6)

analytischen und pyknometrischen Befundes mit neuen Präparaten und einer neuen Deutung der Struktur des schwefelreichsten Rhodiumsulfides.

II. Sonderversuche über das Rhodiumpentasulfid (O. Hülsmann)

Dichtemessungen an neuen synthetischen Präparaten. Nach den letzten Erfahrungen von R. JUZA wurde zunächst metal-

Tabelle 6

Synthetische Präparate und Dichten (O. HÜLSMANN)

Nr.	Darstellung	Rh %	S %	n nach dem Abbau	$d_{25/4}$	MV bezogen auf RhS_n
16	$Rh + S_{1,5}$ umgesetzt, dazu 1,5 S; 4 Tage bei 730° . S präparativ bei 440° im Tensimeter abgebaut bis $p = 0$	58,07	—	2,32	5,114	34,7
17	Präparat 16 mit S (ber. für $RhS_{>3}$) 100 St. bei $720-730^\circ$; langsam abgekühlt, bei 350° abgebaut bis $p = 0$	57,26	42,64	2,39	5,003	35,9
18	Präparat 17 im Tensimeter abgebaut	—	—	2,11	5,266	32,4
19	Präparat 18 im Tensimeter weiter abgebaut	63,50	36,15	1,83	5,601	28,8 ₆

lisches Rhodium möglichst vollständig aufgeschwefelt, wie das in Tabelle 6, Spalte 2 bei Präparat Nr. 16 und 17 angegeben ist. Die höchste, nach Beseitigung unverbundenen Schwefels bleibende Schwefelungsstufe entsprach $n = 2,39$; statt Rh_2S_5 war also nur $\text{Rh}_2\text{S}_{4,8}$ erreicht. Das Präparat 17 wurde im Tensimeter weiter abgebaut. Die aus den Dichten der Präparate folgenden Äquivalentvolumina sind in Fig. 3 eingetragen; sie ordnen sich linear zum Schwefelgehalt und liegen etwas höher als die Volumina der Tabelle 5¹⁾. Das extrapolierte Molekularvolumen für Rh_2S_5 ist nach Tabelle 5 73,0, nach Tabelle 6 74,4. Diese Streuung ist aber ganz unwesentlich gegenüber dem bestätigten Ergebnis, daß die beobachteten Molekularvolumina hochgeschwefelter Rhodiumsulfidpräparate unvereinbar sind mit der Deutung der Gitterstruktur als Pyrit-Typ.

Darstellung von Rh_2S_5 nach L. WÖHLER und Mitarbeitern. Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr Rhodiumchlorid mit Schwefel, so entstehen Rhodiumpentasulfid und Schwefelchlorür. Die Umsetzung ist indessen nicht ganz vollständig; denn nachdem man nach dem Verdunsten des Schwefelchlorürs das Präparat durch tensimetrischen Abbau von unverbundenem Schwefel befreit hatte, erwies sich der Rest noch als chlorhaltig. Auch eine Wiederholung der Aufschwefelung gab Präparate, in denen sich qualitativ noch Chlor nachweisen ließ. Nun kann man zwar zu einwandfreien Präparaten kommen, wenn man nach der von L. WÖHLER mitgeteilten und von H. G. KRALL in seiner Dissertation besonders ausführlich gegebenen Vorschrift die Präparate mit Natriumsulfidlösung auswäscht. Wir hätten aber gern diese Nachbehandlung mit Lösungsmitteln für die Präparate, die der Tensionsanalyse unterworfen werden sollten, vermieden, weil erfahrungsgemäß Naßpräparate viel Fremdtension aufweisen, und wir hofften, den Schwefelüberschuß statt durch Natriumsulfid durch Verdampfen beseitigen zu können. Aber offenbar ist das Auswaschen der Präparate mit Natriumsulfid nicht nur zur Entfernung des Schwefels, sondern auch zum Weglösen von Resten nicht umgesetzten Rhodiumchlorides günstig. Nachdem ein erster Versuch dieser Art zu einem nur aus Rhodium und Schwefel bestehenden

¹⁾ Rhodiumsulfide und Iridiumsulfide wirken stark katalytisch auf die Oxydation von Alkohol durch Luft. Wenn man nach Messung im Pyknometer versuchte, petroleumfeuchte Sulfidpräparate dieser Art mit Alkohol von Petroleum zu befreien, trat regelmäßig ein starker Aldehydgeruch auf.

Präparat [Nr. 20¹⁾] geführt hatte, wurden zwei Portionen von je 1,5 g RhCl_3 mit je 4,5 g S 16 Stunden bei 650° erhitzt. Das entstandene S_2Cl_2 wurde durch Erwärmen in einer Trockenpistole bei 150° vertrieben. Beide Präparate wurden vereinigt und nochmals mit 2 g Schwefel über Nacht auf 650° erhitzt. Das entstandene Schwefelchlorür wurde wiederum vertrieben, durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff wurde der Anteil leicht löslichen Schwefels beseitigt; schließlich kochte man das Präparat mit 5%iger Natriumsulfidlösung aus, wusch es mit Wasser, verdünnter Salzsäure, wiederum mit Wasser, mit Alkohol und mit Äther und trocknete es bei 150° im Vakuum. Es war chlorfrei. Da es sich bei der Aufnahme der Isothermen darum handelte, von Präparaten mit sehr hohem Schwefelgehalt auszugehen, erhitzte man das Rhodiumsulfid noch 10 Stunden bei 650° mit einem großen Schwefelüberschuß (Präparat Nr. 21). Schließlich wurde noch ein Wöhlerpräparat von der genauen Zusammensetzung $\text{RhS}_{2,50}$ eigens für röntgenographische Zwecke hergestellt (Nr. 22), indem man den beim tensimetrischen Abbau von Präparat Nr. 20 übriggebliebenen Bodenkörper $\text{RhS}_{2,74}$ im Tensimeter bis zur gewünschten Zusammensetzung entschwefelte.

Die Wöhlerpräparate sind locker und schwer benetzbar. Letzteres machte sich beim Mischen mit Paraffin zwecks Formierung der zu Röntgenaufnahmen bestimmten Stäbchen bemerkbar. Brauchbare Dichtebestimmungen mit Petroleum als Sperrflüssigkeit ließen sich nicht ausführen.

Tensionsanalytische Untersuchung der neuen Präparate. In Tabelle 7 sind die mit den Wöhlerpräparaten Nr. 20 und Nr. 21 erhaltenen Messungen gegeben und die Messungen an den synthetischen Präparaten Nr. 16—18. Die Isothermentafel Fig. 1 ist durch diese Messungen ergänzt. Es kam zunächst darauf an, das Aufnahmevermögen des höchsten Rhodiumsulfides für Schwefel zu untersuchen. Wie Fig. 1 zeigt, ist dieses Lösevermögen beträchtlich; erst bei $n = 5$ wird der Dampfdruck des freien Schwefels erreicht; bis etwa zu dieser Grenze befindet sich der Schwefel in der Grenzverbindung gelöst, und zwar mit abnehmender Schwefelkonzentration so fest, daß bei 342° ein Bodenkörper der Zusammensetzung $\text{RhS}_{2,74}$, der also 0,24 g/Atome Schwefel mehr enthielt als die Grenzverbindung, den Druck Null ergab. Das steht völlig im Einklang mit dem Befunde WÖHLER's und seiner Mitarbeiter, wonach es unmög-

¹⁾ Vor der Benutzung zur Tensionsanalyse wurde dieses Präparat bis zu einem Schwefelgehalte über $\text{Rh}_2/\text{S}_{10}$ hinaus aufgeschwefelt.

Tabelle 7

Isothermen zum System Rh/S (O. HÜLSMANN)

Einwaagen jeweils 1,5—3 g

Versuchsreihe bei 382°. Präparat Nr. 20 nach WÖHLER. Schlußanalyse der Reihe: 53,92% Rh; 45,90% S						
p_u	272	204	86	14	0	
n	5,03	3,73	3,23	2,79	2,74	
Versuchsreihe bei 379°. Präparat Nr. 21 nach WÖHLER						
p_u	255	251	226	172	88	0
n	5,67	4,78	4,11	3,59	3,06	2,75
Versuchsreihe bei 622°. Fortsetzung der Reihe bei 379°						
p_u		193	41	0		
n		2,60	2,57	2,51 ₅		
Versuchsreihe bei 763°						
a) Fortsetzung der Reihe bei 622°. Schlußanalyse des letzten, tensimetrisch nicht gemessenen Präparates: 57,19% Rh, 42,75% S; $n = 2,40$						
p_u		278	172			
p_o		286	180			
n		2,50	2,49			
b) Präparat Nr. 17, synthetisch aus Metall und Schwefel						
p_u		159	154	163		
p_o		173	171	172		
n		2,24	2,17	2,12		
c) Präparat Nr. 18, synthetisch aus Metall und Schwefel						
p_u		164	170	167		
p_o		178	180	173		
n		1,95	1,86	1,83		
Versuch bei 761°. Präparat Nr. 16, synthetisch aus Metall und Schwefel						
	p_u	175	n	2,33		

lich war, durch Weglösen aus diesen Präparaten den Schwefelüberschuß zu beseitigen; erst ein Erhitzen im CO₂-Strome führte sie zum Ziele. Tensionsanalytisch zeigte die 622°-Isotherme denselben Erfolg. Der Abfallswert ergab sich in Übereinstimmung mit der 340°-Isotherme aus Tabelle 2 zu $n = 2,51$. Das Lösevermögen des Pentasulfides für Schwefel war bei der 340°-Isotherme (Tabelle 2) nicht hervorgetreten, aber es ist durchaus verständlich, daß dieser Löseeffekt bei den dichten, synthetischen Präparaten fehlt bzw. in anwendbaren Zeiten nicht erreicht wird, während er sich bei den lockeren Wöhlerpräparaten bemerkbar macht. Die weitere Messung des bei 622° abgebauten Präparates Nr. 21 führte dann bei 763° zu einer scharfen Fortsetzung des Abfallastes bei Rh₂S₅. Diese 763°-Isotherme wurde schließlich mit den neuen, synthetischen Präparaten bis zur Endkonzentration 1,83 verfolgt.

Die erneute tensionsanalytische Prüfung mit variierten Ausgangsstoffen ergab also hinsichtlich der Existenz des Rhodiumpentasulfides als Grenzstoff, hinsichtlich des Zweiphasensystems $\text{Rh}_2\text{S}_5/\text{Rh}_2\text{S}_3$, der Reversibilität der Entschwefelung in diesem Gebiete und hinsichtlich der Nichtexistenz eines Rhodiumdisulfides eine vollkommene Bestätigung dessen, was R. JUZA gefunden hatte. Darüber hinaus wurde das starke Lösevermögen der nach WÖHLER hergestellten Pentasulfidpräparate für Schwefel erneut festgestellt.

III. Röntgenographische Ergänzung des Zustandsdiagrammes Rhodium/Schwefel (K. Meisel)

Zu den Aufnahmen diente Kupferstrahlung. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 8. Einige Konzentrationsbezeichnungen sind in der Tabelle umrahmt; die zugehörigen Röntgenbilder sind in Fig. 4 in der üblichen Art wiedergegeben.

Tabelle 8

<i>n</i>	Präparat	Ergebnis
Röntgenbefund an HÜLSMANN'schen Präparaten		
2,75	Nr. 20 nach WÖHLER	Pseudopyrit-Bild, verwaschen
2,50	Nr. 22 nach WÖHLER	Pseudopyrit-Bild, etwas unscharf
<u>2,50</u>	Nr. 22, 8 Tage getempert	Pseudopyrit-Bild, schärfer
2,40	Nr. 21 nach WÖHLER	Pseudopyrit-Bild
2,39	Nr. 17, synthetisch	Pseudopyrit-Bild
2,32	Nr. 16, synthetisch	Pseudopyrit-Bild, daneben vielleicht Rh_2S_3 -Bild
<u>2,11</u>	Nr. 18, synthetisch	Pseudopyrit-Bild, daneben sicher Rh_2S_3 -Bild
Röntgenbefund an JUZA'schen Präparaten ¹⁾		
1,98	Nr. 11, synthetisch	Rh_2S_3 - und Pseudopyrit-Bild
<u>1,93</u>	Nr. 10, synthetisch	Rh_2S_3 - und Pseudopyrit-Bild
1,59	Nr. 9, synthetisch	Rh_2S_3 - und Pseudopyrit-Bild
<u>1,49</u>	Nr. 7, Abbau-Präparat	Rh_2S_3 -Bild
1,46	Nr. 6, synthetisch	Rh_2S_3 -Bild
<u>1,32</u>	Nr. 5, Abbau-Präparat	Kompliziertes Bild, Rh_3S_4
0,882	Nr. 3, Abbau-Präparat	Rh_9S_8 -Bild
<u>0,879</u>	Nr. 2, Abbau-Präparat	Rh_9S_8 -Bild
<u>0,74</u>	Nr. 1, Abbau-Präparat	Rh_9S_8 - und Rh-Bild

Das Ergebnis der Tensionsanalyse wird vollkommen bestätigt. Der Pseudopyrit-Typ ist bei den Konzentrationen 2,75 bis 1,59 vor-

¹⁾ Diese Präparate sind sämtlich synthetisch oder durch Abbau synthetischer Präparate gewonnen. Die von R. JUZA hergestellten Präparate mit $n = 2,0$ bis 2,5 zeigten bei kurzer Belichtung deutlich Pseudopyrit-Bilder.

handen. Oberhalb der Grenzkonzentration 2,50, d. h. bei $n = 2,75$, ist das Pseudopyrit-Bild verwaschen; es liegt eine Lösung von Schwefel in dieser Phase vor. Zwischen 2,50 und 1,59 besteht das Zweiphasengebiet; röntgenographisch erkennt man neben dem Pseudopyrit die

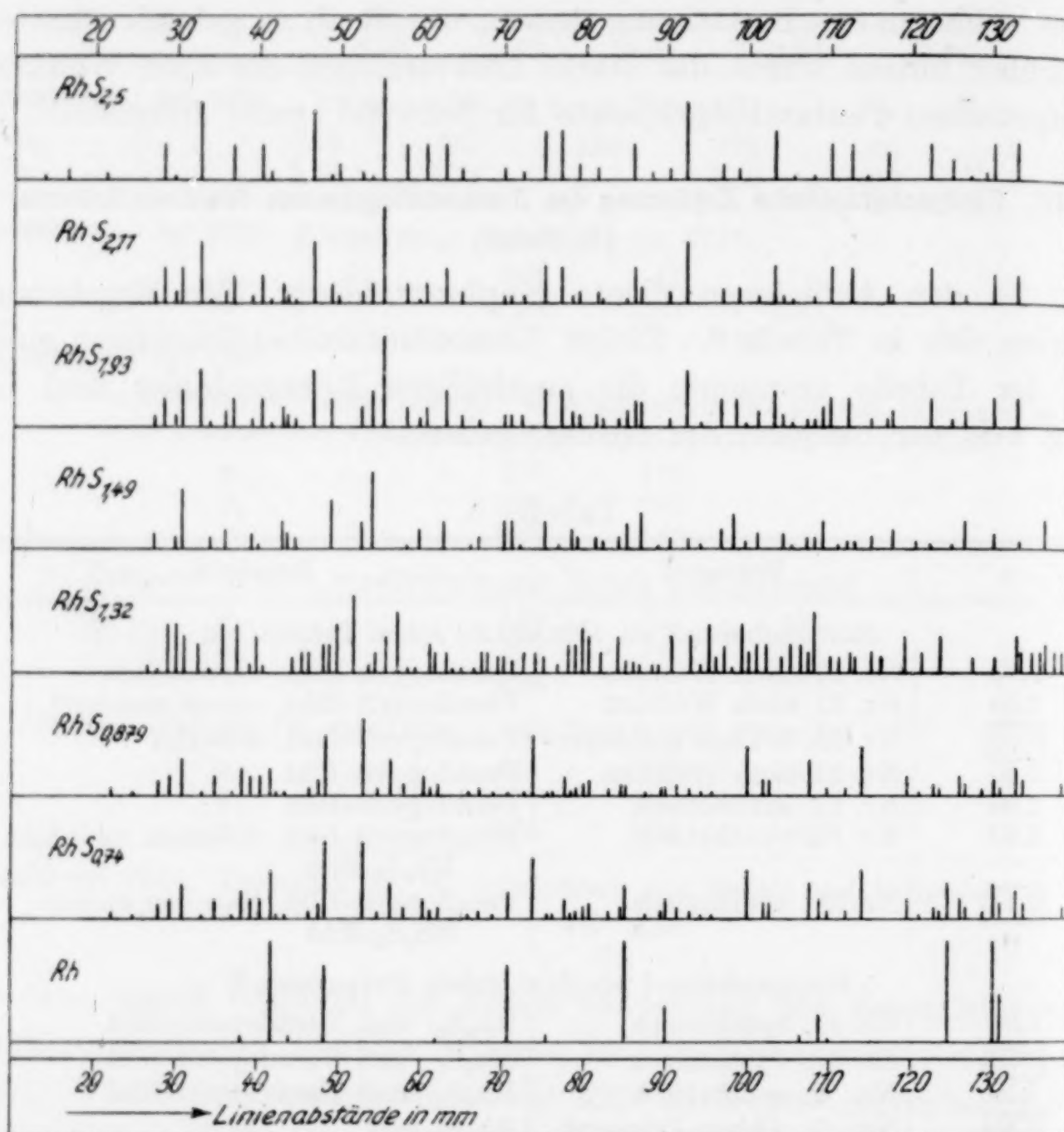


Fig. 4

zweite Phase, das Rhodiumsesquisulfid, vielleicht bereits bei der Konzentration 2,32, sicherlich bei $n = 2,11$. Damit ist auch röntgenographisch erwiesen, daß eine besondere Phase der Zusammensetzung 2,0, also ein echter Pyrit hier nicht besteht. Bei den Konzentrationen 1,49 und 1,46 war nur das Rh_2S_3 -Bild zu erhalten, bei 1,32 das komplizierte Bild des Rh_3S_4 . Wesentlich linienärmer ist das Bild des Rh_9S_8 (Konzentrationen 0,882 bis 0,74). Sehr charakteristisch ist, wie bereits hervorgehoben, daß bei $n = 0,74$ Linien des

freien Rhodiums auftreten. Hiernach kann Rh_9S_8 als untere Grenzverbindung betrachtet werden.

Eine Deutung des Pseudopyrit-Typs gelingt bei Verdoppelung der Würfelkante des normalen Pyrits¹⁾. Aus den Aufnahmen ergibt sich ein Röntgenvolumen von $\text{RhS}_{2.5}$ zu angenähert $35,2 \text{ cm}^3$. Dieser Volumwert ist in Fig. 3 eingetragen. Wie man sieht, ist er im Einklang mit den Pyknometerwerten; denn, daß diese um einige Prozente größer sind als das röntgenographisch gefundene Volumen ist die Regel. Über die Strukturen von Rh_9S_8 und Rh_3S_4 können noch keine positiven Aussagen gemacht werden. Sicherlich ist aber das komplizierte Bild des Rh_3S_4 mit einer einfachen Spinellstruktur nicht vereinbar; ebensowenig das des Rh_2S_3 mit einer Korundstruktur.

¹⁾ Vorläufige Mitteilung K. MEISEL, Angew. Chem. 48 (1935), 520. Eine ausführliche Mitteilung folgt später gesondert.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1935.

Anorganische Komplexverbindungen in der analytischen Chemie. III.¹⁾**Nachweis und Bestimmung des Kupfers**

Von C. MAHR

Zahlreiche Arbeitsweisen sind für die Bestimmung des Kupfers in der analytischen Literatur vorgeschlagen worden. Bemerkenswert ist, daß die neueren Verfahren fast immer Gebrauch machen von der großen Neigung des Kupfers, komplexe Verbindungen zu bilden, wozu ja gerade das Cupriion durch seinen kleinen Ionenradius befähigt ist. Einige dieser Vorschläge seien als Beispiele erwähnt, dabei soll zugleich auf die Grenze ihrer Anwendbarkeit hingewiesen werden.

Von F. FEIGL²⁾ wurde die Eignung des Benzoinoxims $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} : (\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zu einer recht spezifischen Kupferbestimmung nachgewiesen. Die Fällung der Kupferverbindung erfolgt in ammoniakalischer oder weinsaurer, tartratabgestumpfter Lösung. Von Nachteil ist, daß starke Säuren die Fällung unvollständig machen. Auch ist z. B. eine Trennung des Molybdäns vom Kupfer nicht ohne weiteres möglich. F. EPHRAIM³⁾ fällt Kupfer als Salicylaldoximverbindung: $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu}$. Die Fällung, die eine Trennung des Kupfers von sehr vielen Elementen gestattet, ist nur in essigsaurer Lösung möglich. Nach O. L. BRADY⁴⁾ wird sie durch Nickel und schwache organische Säuren gestört, nach W. REIF⁵⁾ muß auch Eisen durch Weinsäure komplex gebunden und das Nickel vorher abgetrennt werden. Von G. SPACU⁶⁾ wird das Kupfer als $[\text{Cu}(\text{Py})_2](\text{CNS})_2$ gefällt, jedoch geben unter den gleichen Bedingungen die Elemente Zn, Cd und Hg ähnliche Niederschläge. Weiterhin ist von G. SPACU und G. SUCIU⁷⁾ eine Verbindung des komplexen Kupfer-Äthylendiamin-Ions, nämlich das Salz $[\text{Cu en}_2][\text{HgJ}_4]$, zur Kupferbestimmung vorgeschlagen worden. Auch diese Reaktion ist nicht ganz spezifisch. Neuerdings wurde

¹⁾ I. C. MAHR, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 313; II. Z. analyt. Chem. **93** (1933), 433.

²⁾ F. FEIGL, Ber. **56** (1923), 2083.

³⁾ F. EPHRAIM, Ber. **63** (1930), 1928.

⁴⁾ O. L. BRADY, Journ. chem. Soc. **1931**, 105.

⁵⁾ W. REIF, Mikrochemie **9** (1931), 424.

⁶⁾ G. SPACU, Bul. Soc. Stiinte Cluj **1**, 352, durch Chem. Zbl. **1923**, II, 1052.

⁷⁾ G. SPACU u. G. SUCIU, Z. analyt. Chem. **78** (1929), 329.

von G. SPACU und M. KURAS¹⁾ noch eine Kupferfällung mit Merkapto-benzthiazol beschrieben, die jedoch nicht anwendbar ist, wenn andere Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe vorliegen. In bezug auf die Kupferbestimmung mittels des von R. BERG in die Analyse eingeführten 8-Oxychinolins (Oxin) kann auf die kürzlich erschienene Monographie von R. BERG²⁾ verwiesen werden. Mit dem Oxin selbst sind zwar einige Trennungen, wie zum Beispiel die des Kupfers vom Cadmium, nicht möglich, jedoch ist diese Aufgabe mit den Halogen-substitutionsprodukten des Oxins lösbar. Dabei ist allerdings die Schwerlöslichkeit der Reagentien in Wasser unbequem. Inwieweit das Thionalid³⁾, das mit vielen Schwermetallen Niederschläge gibt, zu einer spezifischen Kupferbestimmung brauchbar ist, lassen die bislang erschienenen Arbeiten von R. BERG noch nicht erkennen.

Die Anwendung von Verbindungen, mit denen das Kupferion Komplex zu bilden vermag, ist also vom Standpunkt der analytischen Chemie des Kupfers aus erfolgreich gewesen. Überlegt man sich, in welcher Weise die Nachteile, die die einzelnen Bestimmungsarten noch besitzen, umgangen werden könnten, so erscheint es erfolgversprechend, eine das Kupfer von vielen anderen Metallen unterscheidende Eigenschaft zu benutzen, nämlich die leichte Reduzierbarkeit zur einwertigen Stufe. In der seit langem angewandten Bestimmung als Kupferrhodanür⁴⁾ wird ja ebenfalls davon Gebrauch gemacht. Im folgenden wird eine Möglichkeit vorgeschlagen, das einwertige Kupfer mit Ammonium-tetrarhodanato-diamminchromiat (REINECKE'S Salz) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in einer Form zu fällen, die wesentliche Vorzüge hat. Die Fällung erfolgt in stark mineralsaurer Lösung, sie ist sofort quantitativ und leicht filtrierbar. Außer durch Quecksilber, Silber und Thallium wird sie durch keines der gewöhnlich in Betracht kommenden Elemente gestört. Der außerordentlich günstige Faktor (0,1645) des bei 110° getrockneten Niederschlages gestattet es, auch kleine Kupfermengen sicher zu bestimmen. Noch rascher durchzuführen ist die Titration des durch Oxydation in eine Cuprisalz und Chromat enthaltende Lösung übergeführten Niederschlages, wobei auch wieder ein sehr kleiner Umrechnungsfaktor die Bestimmung erleichtert. Mit Hilfe des Reineckesalzes kann man auch das Kupfer rasch, spezifisch und

¹⁾ G. SPACU u. M. KURAS, Z. analyt. Chem. **102** (1935), 24.

²⁾ R. BERG, Das o-Oxychinolin („Oxin“), Stuttgart 1935.

³⁾ R. BERG u. W. ROEBLING, Ber. **68** (1935), 403.

⁴⁾ RIVOT, Compt. rend. **38** (1854), 868.

mit sehr großer Empfindlichkeit (1 : 3 Millionen) nachweisen. Zur Durchführung der Analyse reduziert man das Kupfer zur einwertigen Stufe und fällt das Cuproion durch Zusatz von REINECKE's Salz als gelbes $\text{Cu}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]^1$. Die Verbindung ist in verdünnten Mineralsäuren praktisch vollkommen unlöslich. Zur Reduktion verwendet man an Stelle des häufig nicht klar löslichen Zinnchlorürs viel zweckmäßiger das sehr leicht herstellbare, glatt in verdünnter Salzsäure lösliche $\text{K}_2[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^2$.

A. Nachweis des Kupfers

Im Reagenzrohr löst man 0,1 g $\text{K}_2\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ unter Erhitzen in 1 cm³ 1 n-Salzsäure auf und setzt 1—2 cm³ der salzsauren, auf Kupfer zu prüfenden von Hg, Ag und Tl freien Lösung hinzu. Nach dem Mischen wird 1 Tropfen einer frisch bereiteten, filtrierten Lösung von 0,2 g Reineckesalz in 10 cm³ warmer, einfach normaler Salzsäure zugefügt. Sofort oder nach kurzer Zeit erscheint ein gelber Niederschlag, der aus einer warmen Lösung in seidenglänzenden, Schlieren bildenden Kriställchen ausfällt. Eine durch geringste Kupferspuren hervorgerufene Gelbfärbung ist beim Hindurchsehen von oben leicht von etwa auftretenden Trübungen zu unterscheiden. Erscheint mit dem ersten Tropfen des Reagenses ein dichter Niederschlag, so gibt man es tropfenweise weiter zu, bis die Lösung schwach rötlich ist. Geringe Niederschlagsmengen sind in der Hitze löslich und erscheinen beim Abkühlen wieder. Im Kubikzentimeter sind auf diese Weise nach 2 Minuten langem Stehen noch sicher 0,3 γ Cu nachzuweisen. Die Grenzkonzentration ist also 1 : 3 · 10⁶. Als Tüpfelreaktion ausgeführt ist der Nachweis wegen der nicht sehr intensiven Farbe weniger empfindlich. Auf einer schwarzen Tüpfelplatte kann Kupfer noch in einer Verdünnung von 1 : 30000 nachgewiesen werden, indem man zu 1 Tropfen 2 n-Salzsäure ein Körnchen $\text{K}_2\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, 2 Tropfen der Lösung und 1 Tropfen Reineckesalzlösung gibt. Bei orientierenden Versuchen über den Nachweis des Kupfers neben den wichtigsten Metallen waren im Reagenzglas noch deutlich nachzuweisen:

3,2 γ Cu neben	50 mg Bi	Cu : Bi = 1 : 15000,
3,2 γ Cu „	30 mg Cd	Cu : Cd = 1 : 10000,
3,2 γ Cu „	60 mg Zn	Cu : Zn = 1 : 20000,
6,5 γ Cu „	310 mg Pb	Cu : Pb = 1 : 50000.

¹⁾ A. REINECKE, Lieb. Ann. **126** (1863), 113; O. T. CHRISTENSEN, Journ. prakt. Chem. (2) **45** (1892), 213.

²⁾ E. VOYATZAKIS, Bull. Soc. chim. France (5) **1**, 1356; Chem. Zbl. **1935**, I, 3451.

Zum Nachweis neben Blei macht man die Lösung 1 n. salzsauer, filtriert das ausgefallene Bleichlorid ab ohne es auszuwaschen, reduziert dann das salzsaure Filtrat und setzt Reineckesalzlösung zu.

B. Bestimmung des Kupfers

Die nachstehend beschriebene Bestimmung ist durchgeführt worden in Gegenwart folgender Elemente bzw. Verbindungen: Bi, Pb, Cd, Sn, Sb, As, Mo, Co, Ni, Fe, Al, Ti, Mn, Cr, Zn, Be, Mg, Ba, Sr, Ca, Alkalien, Sulfat, Nitrat, Oxalat und Weinsäure. Selbst wenn diese Elemente in großem Überschuß vorliegen (z. B. $\text{Fe} : \text{Cu} = 56 : 1$, $\text{Cd} : \text{Cu} = 31 : 1$), ist eine einwandfreie Trennung mit einer Fällung zu erzielen. Die Methode eignet sich also auch für Legierungen mit geringem Kupfergehalt, wie gekupferte Stähle usw. Nicht zu trennen ist Kupfer auf diese Weise von Hg, Tl und Ag. Wie man in diesem Falle zweckmäßig verfährt und die Bestimmung dieser Elemente mit Reineckesalz ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Zur Kupferbestimmung säuert man die Lösung, die auf 100 cm³ etwa 25 mg Cu, im ganzen jedoch nicht mehr als etwa 50 mg Cu enthält, mit Salzsäure so weit an, daß sie mindestens einfach normal, jedoch nicht mehr als dreifach normal daran ist. Geringere Mengen freier Salpeter- oder Schwefelsäure stören dabei nicht. Bei Anwesenheit von sehr viel Blei fällt Bleichlorid aus, das man abfiltriert und mit 1 n-Salzsäure auswäscht. Die salzsaure Lösung erhitzt man bis fast zum Sieden, reduziert die grünliche Lösung durch Zufügen von festem $\text{K}_2\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ bis sie vollkommen farblos wurde und gibt dann noch etwa 0,2–0,5 g Zinnsalz im Überschuß hinzu. Liegen andere reduzierbare Metalle, wie Ferrisalze, Molybdate usw. vor, so achte man darauf, daß die Reduktion vollständig ist. Ein größerer Überschuß an Zinnsalz ist unschädlich. Inzwischen löst man für je 10 mg Cu je 0,1 g Reineckesalz in 10 cm³ etwa 50° warmer, 1 bis 2 n-Salzsäure auf und filtriert diese Reagenslösung in die fast siedende, reduzierte Analysenlösung tropfenweise hinein. Es fällt sofort ein voluminöser, gelber Niederschlag. Man läßt noch einmal kurz aufkochen, dann 5 Minuten lang absitzen und überzeugt sich davon, daß die Fällung vollständig ist. Die noch warme Lösung wird dann durch ein Jenaer Glasfilter (1 G 4) filtriert, der Niederschlag wird zuerst mit kalter 2 n-Salzsäure gewaschen, bis das Filtrat zinnfrei ist, und dann noch 4–5 mal mit heißem Wasser nachgewaschen. Man trocknet bei 110° und berechnet den Cu-Gehalt unter Anwendung des Faktors 0,16357, $\log F = 0,21370 - 1$. Auch

durch Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum-exsikkator ist der Niederschlag zu bestimmen¹⁾. Soll der Niederschlag durch Titration bestimmt werden, was wegen der rascheren Ausführung und der sehr guten Werte, die damit erhalten werden, durchaus zu empfehlen ist, so filtriert man am besten durch einen Glassintertrichter (Jenaer Glasfilter 3 G 4). Nach dem Auswaschen löst man den feuchten Niederschlag durch vorsichtiges Aufgießen von etwa 1 cm³ konzentrierter Salpetersäure ($D = 1,4$). Dabei tritt eine stürmische Reaktion ein, weshalb man den Tiegel bedeckt hält und wegen der Blausäureentwicklung unter dem Abzug arbeitet. Man verdünnt dann mit heißem Wasser, wodurch sich der nunmehr dunkelrote Niederschlag glatt löst, saugt ab und wäscht Filterplatte, Trichter- oder Tiegelwandung und Deckglas gut nach. Das auf etwa 100 cm³ aufgefüllte, dunkelviolette Filtrat versetzt man mit 3 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, 1 cm³ 2 n-Salzsäure und fügt für je 15 mg Cu, die vorliegen, 0,5 g Kaliumbromat²⁾ in fester Form zu. Man erhitzt zum Sieden und läßt 15 Minuten lang kochen. Dann ist die Oxydation sicher beendet. In die etwas abgekühlte Flüssigkeit gibt man nun 2—5 g Ammonsulfat (je nach der Bromatmenge) und 3 cm³ 2 n-Salzsäure, ersetzt das verdampfte Wasser, bis das Volumen wieder reichlich 100—150 cm³ beträgt und erhitzt erneut zum Sieden. Dadurch wird der Bromatüberschuß zerstört. Wenn schwach befeuchtetes Kaliumjodidstärkepapier von den Dämpfen nicht mehr gebläut wird, was spätestens nach 10 Minuten der Fall ist, wird die Lösung abgekühlt, mit 3—5 g Kaliumjodid versetzt und das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Als sehr zweckmäßig erwies es sich, das Brom durch Einleiten von Kohlendioxyd in die siedende Lösung rascher zu vertreiben und das Einleiten während des Abkühlens der Lösung fortzusetzen. Die Lösung und der Erlenmeyerkolben bleiben dadurch luftfrei, so daß eine Oxydation des Cuprosalzes und ein Nachbläuen vermieden wird. Da durch das Kupfer ein Äquivalent Jod freigemacht wird und das im Verhältnis $\text{Cu} : \text{Cr} = 1 : 1$ anwesende Chrom, zum Chromat oxydiert, 3 Äquivalente Jod liefert, entspricht also 1 Atom Jod $\frac{1}{4}$ Atom Cu. Also entspricht 1 cm³ 0,1 n-Thiosulfat **1,5893 mg Cu, log F 0,20119**.

¹⁾ J. DICK, Z. analyt. Chem. **82** (1930), 401.

²⁾ I. M. KOLTHOFF u. E. B. SANDELL, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **2** (1930), 140. Der dort empfohlene Zusatz von MnCl_2 ist bei Gegenwart von Cu unnötig.

Die in der Tabelle zusammengestellten Analysenergebnisse zeigen, daß selbst in Gegenwart großer Fremdmetallmengen zufriedenstellende Ergebnisse erzielt wurden. Bei den Trennungen wurde das Kupfer stets gewichtsanalytisch bestimmt, um Störungen sicherer erkennen zu können.

Erhalten	Niederschlag in mg	Gefunden Cu in mg	Gegeben Cu in mg	Differenz in mg
In 4 n-HCl	39,75	6,502	6,527	− 0,025
	78,85	12,90	13,06	− 0,16
	80,03	13,09	13,06	+ 0,03
	78,90	12,91	13,06	− 0,15
	78,58	12,85	13,06	− 0,21
	199,5	32,63	32,63	0,00
	200,7	32,83	32,63	+ 0,20
	199,1	32,57	32,63	− 0,06
	304,7	49,8	49,7	+ 0,1
	302,9	49,6	49,7	− 0,1
Getrocknet nach DICK	304,6	49,8	49,7	+ 0,1
	395,9	64,8	65,3	− 0,5

Durch Titration bestimmt:

cm ³ 0,1 n-Na ₂ S ₂ O ₃ - Lösung	Gefunden Cu in mg	Gegeben Cu in mg	Abweichung in mg
8,22	13,06	13,06	0
8,21	13,05	13,06	− 0,01
8,37	13,30	13,06	+ 0,24
8,06	12,81	13,06	− 0,25
20,56	32,67	32,63	+ 0,04
20,53	32,63	32,63	0
20,39	32,40	32,63	− 0,23
20,58	32,71	32,63	+ 0,08
31,93	49,9	49,7	+ 0,2
41,07	65,3	65,3	0,0

Trennungen des Kupfers:

Cu neben:	Gefunden Cu in mg	Gegeben Cu in mg	Abweichung in mg
100 mg Bi, 100 mg Pb	32,4	32,6	− 0,2
450 mg Bi, Bi: Cu = 14:1	32,4	32,6	− 0,2
Je 50 mg Cd, Bi, As	32,5	32,6	− 0,1
1,2 g Pb, Pb: Cu = 38:1	32,1	32,6	− 0,5
730 mg Fe, Fe: Cu = 56:1	12,95	13,06	− 0,1
400 mg Mo	32,7	32,6	+ 0,1
1,0 g Cd, Cd: Cu = 31:1	32,6	32,6	—

Ähnliche Werte ergaben auch die Trennungen des Kupfers von den anderen oben erwähnten Elementen.

Der bei der gravimetrischen Bestimmung angegebene Faktor 0,1636 entspricht nicht genau der theoretischen Zusammensetzung des Cu[Cr(CNS)₄(NH₃)₂], das 16,64% Cu enthalten soll. Die mit dem

theoretischen Faktor aus dem Niederschlagsgewicht berechneten Kupferwerte lagen jedoch stets um einen gleichbleibenden Bruchteil über den zu erwartenden. Herstellung der Kupferlösung aus verschiedenen Salzen, sorgfältige elektrolytische Gehaltsbestimmungen, Anwendung von Reineckesalzpräparaten verschiedener Herstellung und verschiedenen Reinheitsgrades sowie veränderte Fällungs- und Trocknungsbedingungen änderten daran nichts. Mit dem empirischen Faktor erhält man jedoch stets sehr gute Übereinstimmung. Als Grund für die Abweichung wurde zuerst ein Zinngehalt des Niederschlages, hervorgerufen durch Hydrolyse der Zinnsalze, vermutet. Erhöhung der Säurekonzentration und Zusatz von Oxalsäure, um Zinn komplex zu binden, waren jedoch ohne Erfolg. Schließlich konnte auch durch Spektralanalyse die Abwesenheit von Zinn in überhaupt in Betracht kommender Menge bewiesen werden. Eine teilweise Oxydation der Cuproverbindung, etwa unter Bildung von $(\text{Cu}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2])_2\text{O}$ kommt wohl auch nicht in Frage, da bei der Oxydation eine wesentliche Farbänderung die Änderung der Elektronenanordnung anzeigen müßte. So bleibt nur die Annahme eines Wassergehaltes übrig. Aus dem empirischen Faktor ergibt sich ein Wassergehalt von 1,72%. Berechnet man unter dieser Annahme den Ammoniakgehalt, so ergibt sich NH_3 zu 8,77%. Gefunden wurde $\text{NH}_3 = 8,78\%$. Rhodan wurde zu 59,63% gefunden. Die Berechnung ergibt für reines Cupro-Reineckesalz 8,92% NH_3 und 60,8% CNS. Trocknen der Niederschläge bei höherer Temperatur als 130° führt zu ständiger Gewichtsabnahme, wohl durch Oxydation des Rhodans. Die Substanz wurde daher in einem trockenen, absolut sauerstofffreien Stickstoffstrom auf 180—190° erhitzt. Dabei gab sie nur 0,73% Wasser ab. Höheres Erhitzen führte zur Zersetzung. Über die Erklärung des Fehlbetrages von 1% läßt sich also nichts Abschließendes sagen. Da jedoch das Verhältnis Kupfer zu Chrom stets genau dem theoretischen entspricht, so ist die Frage des Wassergehaltes für die titrimetrische Bestimmung ohne Belang. Auch aus diesem Grunde ist also die genaue und rasche maßanalytische Bestimmung des Niederschlages zu empfehlen.

Marburg a. d. Lahn, Chemisches Institut der Universität,
21. November 1935.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1935.

Register für die Bände 223—225

(Bearbeitet von I. Koppel, Berlin)

Autorenregister

- Agde, G., 1935, **225**, 29. Druckoxydation von Eisen(2)-sulfat in neutraler und saurer Lösung (m. F. Schimmel).
- Altmann, E. S., 1935, **225**, 321. Reaktion von Titan-tetrachlorid mit Phenol (m. G. P. Lutschinsky).
- Askitopoulos, Konstantin, 1935, **223**, 369. Salze der Antimonhexafluorwasserstoffsäure HSbF_6 (m. W. Lange).
- Banthien, Hans, 1935, **225**, 162. Amphotere Oxydhydrate usw. 30. Iso- und Heteropolywolframsäuren; Bildungsmechanismus (m. G. Jander).
- Baudrexler, H., 1935, **223**, 91. Revision des Atomgewichtes des Tellurs. III. Analyse des Tellurtetrachlorides (m. O. Hönigschmid).
- Beier, H. G., 1935, **224**, 325. Untersuchung verschiedenartiger und isomerer nichtdissoziierter organischer Verbindungen mit Hilfe der Dialysenmethode (m. H. Brintzinger).
- Bernstein, Paula, 1935, **223**, 121. Lichtabsorption wäßriger Cu^{+} , Cu^{++} , Fe^{+++} , Ru^{+++} und Sm^{+++} -lösungen; Einfluß von CaCl_2 (m. M. Pestemer).
- Biltz, Wilhelm, 1935, **223**, 129. Systematische Verwandtschaftslehre. 64. Vereinigungsvermögen von Platin und Phosphor (m. F. Weibke, E. May und K. Meisel).
- 1935, **223**, 321. Besonderer Zustand der Materie in gewissen Legierungen, raumchemisch betrachtet (m. F. Weibke).
- 1935, **224**, 73. Systematische Verwandtschaftslehre. 65. Tensionsanalyse des Systems CoS-CoS_2 (m. O. Hülsmann und K. Meisel).
- 1935, **225**, 369. Systematische Verwandtschaftslehre. 66. Sulfide des Rhodiums (m. R. Juza, O. Hülsmann und K. Meisel).
- Bockemühl, K., 1935, **225**, 209. Einfluß von Kieselsäure auf das magnetische Verhalten von dissoziierten Mischungen mit Eisenoxyd (m. W. Leitgeb).
- Boehme, W., 1935, **223**, 365. Kornveränderungen bei polymorphen Umwandlungen (m. G. Tammann).
- Bossányi, I., 1935, **224**, 33. Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen in wäßrigen Nichteletrolytlösungen (m. A. v. Kiss).
- Brintzinger, H., 1935, **223**, 101. Hydratation der Ionen, eine Funktion ihres elektrostatischen Potentials (m. Ch. Ratanarat und H. Osswald).
- 1935, **223**, 106. Zusammensetzung und Hydratation der komplexen Rhodano-Metallionen im gelösten Zustand (m. Ch. Ratanarat).
- 1935, **223**, 253. Neue Gruppe von Komplexverbindungen: I. Komplexe Sulfato- und Oxalato-Anionen mit komplexen Kobalt-Kationen als Zentralionen (m. H. Osswald).
- 1935, **223**, 393. Kupfer(2)-ammoniakate und Kupfer(2)-acidoammoniakate (m. H. Osswald).
- 1935, **224**, 93. Oxalatverbindungen (m. W. Eckardt).
- 1935, **224**, 97. Molybdänsäure- und Wolframsäureionen bei variierender Wasserstoffionenkonzentration der Lösung (m. Ch. Ratanarat).
- 1935, **224**, 103. Polyvanadationen in alkalischen Lösungen (m. J. Wallach).
- 1935, **224**, 280. Komplexe Ammine dreiwertiger Metalle (m. H. Osswald).
- 1935, **224**, 283. Neue Komplexverbindungen. II. Komplexe Sulfato- und Oxalatverbindungen mit komplexen Kobaltkationen als Zentralionen (m. H. Osswald).

- Brintzinger, H.**, 1935, 224, 325. Untersuchung verschiedenartiger und isomerer nichtdissoziierter organischer Verbindungen mit Hilfe der Dialysenmethode (m. H. G. Beier).
- 1935, 225, 33. Komplexverbindungen, deren Zentralion ein komplexes Kation ist. III. Komplexe Phosphatverbindungen mit komplexen Kobalt-Kationen als Zentralionen (m. H. Osswald).
- 1935, 225, 213. Gewichtsbestimmung organischer Farbstoffionen durch Dialysenmethode (m. A. Schall).
- 1935, 225, 217. Komplexe Ionen der beiden Blutlaugensalze sowie der Prussi- und Prussoverbindungen (m. H. Osswald).
- 1935, 225, 221. Ionenhydratation und Aquokomplexe.
- 1935, 225, 312. Aufbau der Komplexverbindungen (m. H. Osswald).
- 1935, 225, 365. Komplexverbindungen, deren Zentralion ein komplexes Kation ist. IV. Zweischalige Arsenatokomplexe (m. H. Osswald).
- Brümmer, F.**, 1935, 223, 397. Gleichgewichte $\text{NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ bei 18°C (m. R. Fricke).
- Brünger, Karl**, 1935, 223, 422. Angreifbarkeit von Calciumphosphaten durch Kohlensäure (m. W. Fischer).
- Carlberg, J.**, 1935, 223, 33. Genaue Methode zur Bestimmung des CO_2 -Gehaltes der Luft (m. Y. Kauko und V. Mantere).
- Cassirer, Susanne**, 1935, 224, 225. Aktive Oxyde. 92. Wechselwirkungen zwischen festen Stoffen (m. G. F. Hüttig, Th. Meyer und H. Kittel).
- Cirulis, A.**, 1935, 224, 107. Gelbes Kupfer(1)-oxyd (m. M. Straumanis).
- Deželić, Mladen**, 1935, 225, 173. Schmelzkurve der Mischungen von schwerem Wasser und Wasser. Lösungsgleichgewicht.
- Dima, L.**, 1935, 223, 185. Komplexamine der Borfluorwasserstoffsäure (m. G. Spacu).
- Ditz, Hugo**, 1935, 224, 213. Gelbfärbung der selenhaltigen Salzsäure. 2. Verhalten der selenhaltigen Salzsäure bei Abkühlung und beim Verdünnen mit Wasser (m. F. Ullrich).
- 1935, 225, 73. Rhodanid-Acetonreaktion zum Nachweis sehr geringer Mengen Kobalt neben Eisen (m. R. Hellebrand).
- 1935, 225, 90. Bildung von „Persilikat“. Bemerkungen zu der Abhandlung von F. Krauss und C. Oettner, 222 (1935), 345.
- Drăgulescu, C.**, 1935, 224, 273. Quecksilbersulfite des Ammoniums. Potentiometrische Untersuchungen (m. G. Spacu).
- Driel, M. van**, 1935, 223, 318. System $\text{HgCl}_2\text{-PbCl}_2$.
- Dubský, J. V.**, 1935, 223, 197. Neue Kobaltkomplexe.
- Eckardt, W.**, 1935, 224, 93. Oxalatverbindungen (m. H. Brintzinger).
- Eserowa, E. A.**, 1935, 223, 277. Gemeinsame Löslichkeit der Aluminium-, Natrium-, Kalium- und Eisennitrate im Wasser in Gegenwart von Salpetersäure. I. (m. A. J. Saslawsky und J. L. Ettinger).
- 1935, 225, 305. Gemeinsame Löslichkeit der Aluminium-, Natrium-, Kalium- und Eisennitrate im Wasser in Gegenwart von Salpetersäure. II. (m. A. J. Saslawsky und J. L. Ettinger).
- Ettinger, J. L.**, 1935, 223, 277. Gemeinsame Löslichkeit der Aluminium-, Natrium-, Kalium- und Eisennitrate im Wasser in Gegenwart von Salpetersäure. I. (m. A. J. Saslawsky und E. A. Eserowa).
- 1935, 225, 305. Gemeinsame Löslichkeit der Aluminium-, Natrium-, Kalium- und Eisennitrate im Wasser in Gegenwart von Salpetersäure. II. (m. A. J. Saslawsky und E. A. Eserowa).
- Eucken, A.**, 1935, 225, 319. „Schmelzkurve der Mischungen von schwerem Wasser und Wasser“. Bemerkung zu: M. Deželić, 225 (1935), 173 (m. K. Schäfer).
- Fedotieff, N.**, 1935, 224, 337. Elektrolytische Nickelabscheidung aus Nickelchloridlösungen (m. R. Kinkulsky).
- Ficklen, Joseph B.**, 1935, 225, 281. Organische Verbindungen als analytische Reagenzien. IV. Para-Nitrobenzol-azo-Resorcin als Reagenz für Magnesium (m. L. Newell und N. R. Pike).

- Fingas, Ernst, 1935, 223, 257. Systeme Alkalioxyd-CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂. III. Einwirkung von CO₂ und K₂CO₃ auf Kaliumdi- und -tetrasilikat (m. C. Kröger).
- 1935, 224, 289. Systeme Alkalioxyd-CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂. IV. CO₂-Drucke des kieselsäurereichen Teiles des Systems Li₂O-SiO₂-CO₂ und die Einwirkung von Al₂O₃ auf Li₂CO₃ (m. C. Kröger).
- 1935, 225, 1. Systeme Alkalioxyd-CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂. V. Stabile Gleichgewichte im System Na₂O-SiO₂-CO₂ und die CO₂-Drucke der Einwirkung von K₂CO₃ auf K₂SiO₃ (m. C. Kröger).
- Fischer, Werner, 1935, 223, 422. Angreifbarkeit von Calciumphosphaten durch Kohlensäure (m. K. Brünger).
- Förster, Johannes, 1935, 224, 369. Alkali-Aluminium-Silikate. X. System Ultramarinsilikat/Schwefel (m. E. Gruner).
- Fricke, R., 1935, 223, 397. Gleichgewichte NaCl-HCl-H₂O bei 18° C (m. F. Brümmer).
- Froentjes, W., 1935, 224, 173. Konstitution, optische Aktivität und photochemisches Verhalten von Platokomplexen. I. (m. I. Lifschitz).
- Garriek, F. J., 1935, 224, 27. Reinigung und Analyse von Purpureo-Kobaltchlorid.
- Geilmann, W., 1935, 223, 144. Doppelsalze von Rheniumtrichlorid mit Rubidium- und Cäsiumchlorid (m. Fr. W. Wrigge).
- Gering, K., 1935, 223, 204. Innere Reibung von Pb, Cd, Zn, Ag, Sn, K, Na und die Frage der Strukturviskosität von Amalgamen (m. F. Sauerwald).
- Gleu, Karl, 1935, 223, 305. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf salpetrige Säure. Persalpetrige Säure. II. (m. R. Hubold).
- Goyle, D. N., 1935, 225, 24. Inversion von Rohrzuckerlösung im tropischen Sonnenlicht (m. N. A. Yajnik und M. L. Wadhera).
- Gruner, Erhard, 1935, 224, 351. Alkali-Aluminium-Silikate. IX. Silikatischer Anteil der Ultramarine.
- 1935, 224, 369. Alkali-Aluminium-Silikate. X. System Ultramarinsilikat/Schwefel (m. J. Förster).
- Hampel, Josef, 1935, 223, 297. Aktive Oxyde. 90. Gesteigertes Sorptionsvermögen von Zinkchromit im status nascendi.
- Haraldsen, Haakon, 1935, 223, 409. Magnetochemische Untersuchungen. XV. Magnetisches Verhalten einiger Sulfide mit Pyritstruktur (m. W. Klemm).
- 1935, 224, 85. Magnetochemische Untersuchungen. XVI. Magnetische Untersuchungen im System CoS/CoS₂.
- 1935, 224, 329. Magnetochemische Untersuchungen. XVII. Magnetisches Verhalten der Chalkogenide des zweiwertigen Chroms (m. E. Kowalski).
- Hardy, V. R., 1935, 223, 1. Herstellung von wasserfreien Perchloraten von Mg, Ca, Sr, Ba durch Reaktionen zwischen festen Stoffen (m. G. F. Smith).
- Hayek, Erich, 1935, 223, 382. Schwermetallverbindungen als Neutralteile komplexer Kationen.
- 1935, 225, 47. Polarisierungseffekte bei Thalliumfluorid.
- Heinrich, Fritz, 1935, 223, 387. Peroxydische Verbindungen (m. R. Schwarz).
- Hellebrand, Richard, 1935, 225, 73. Rhodanid-Acetonreaktion zum Nachweis sehr geringer Mengen Kobalt neben Eisen (m. H. Ditz).
- Heubaum, Ulrich, 1935, 225, 270. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Borfluorid (m. E. Wiberg).
- Höltje, Robert, 1935, 223, 234. Verhalten von Kupfer beim Aufschluß mit Soda und Schwefel (m. W. Kahmen).
- Hönigsmid, O., 1935, 223, 91. Revision des Atomgewichtes des Tellurs. III. Analyse des Tellurtetrachlorides (m. H. Baudrexler).
- 1935, 225, 64. Revision des Atomgewichtes des Tantals. Analyse des Tantalpentachlorides (m. R. Schlee).
- 1935, 225, 81. Revision des Atomgewichtes des Germaniums. I. Analyse des Germaniumtetrabromides (m. K. Wintersberger und F. Wittner).
- Hubold, Reinhard, 1935, 223, 305. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf salpetrige Säure. Persalpetrige Säure. II. (m. K. Gleu).

- Hülsmann, Otto, 1935, 224, 73. Systematische Verwandtschaftslehre. 65. Tensionsanalyse des Systems CoS/CoS_2 (m. W. Biltz und K. Meisel).
 — 1935, 225, 369. Systematische Verwandtschaftslehre. 66. Sulfide des Rhodiums (m. R. Juza, K. Meisel und W. Biltz).
- Hüttig, Gustav F., 1935, 223, 241. Aktive Oxyde. 89. Verlauf der Zinkferritbildung aus Zinkoxyd und Eisenoxyd (m. H. E. Tschakert und H. Kittel).
 — 1935, 224, 225. Aktive Oxyde. 92. Wechselwirkungen zwischen festen Stoffen (m. Th. Meyer, H. Kittel und S. Cassirer).
- Jander, Gerhart, 1935, 225, 162. Amphotere Oxydhydrate usw. 30. Iso- und Heteropolywolframsäuren; Bildungsmechanismus (m. H. Banthien).
- Janickis, J., 1935, 225, 177. Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bisulfidlösungen.
- Jellinghaus, Werner, 1935, 223, 362. Zweistoffsystem Eisen-Tantal.
- Jensen, K. A., 1935, 225, 97. Dipolmessungen an isomeren Platokomplexen.
 — 1935, 225, 115. Konstitution der Thioätherverbindungen des Platins.
- Jermolenko, N., 1935, 225, 333. Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisensalze (m. E. Nowikowa).
- Jirsa, Franz, 1935, 225, 302. Reaktionen zwischen wäßrigen Lösungen von Silbernitrat, Bleinitrat und Kaliumpermanganat.
- Juza, Robert, 1935, 225, 369. Systematische Verwandtschaftslehre. 66. Sulfide des Rhodiums (m. O. Hülsmann, K. Meisel und W. Biltz).
- Kablukov, I. A., 1935, 224, 315. Dampfspannungen der Phosphorsäurelösungen (m. K. I. Zagwosdkin).
- Kahmen, Walter, 1935, 223, 234. Verhalten von Kupfer beim Aufschluß mit Soda und Schwefel (m. R. Höltje).
- Karaoglanov, Z., 1935, 223, 217. Mechanismus von Fällungsvorgängen. XVII. Umsatz zwischen $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und H_2SO_4 (m. B. Sagortschev).
- Kauko, Y., 1935, 223, 33. Genaue Methode zur Bestimmung des CO_2 -Gehaltes der Luft (m. J. Carlberg und V. Mantere).
- Kinkulsky, R., 1935, 224, 337. Elektrolytische Nickelabscheidung aus Nickelchloridlösungen (m. N. Fedotieff).
- Kiss, Á. von, 1935, 223, 149. Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. II. (m. R. Kukai).
 — 1935, 224, 33. Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen in wäßrigen Nichtelektrolytlösungen (m. I. Bossányi).
 — 1935, 224, 40. Mechanismus von Reaktionen, bei welchen die Reaktionskomponenten durch eine Membran diffundieren (m. A. Urmánczy).
- Kittel, Herbert, 1935, 223, 241. Aktive Oxyde. 89. Verlauf der Zinkferritbildung aus Zinkoxyd und Eisenoxyd (m. G. F. Hüttig und H. E. Tschakert).
 — 1935, 224, 225. Aktive Oxyde. 92. Wechselwirkungen zwischen festen Stoffen (m. G. F. Hüttig, Th. Meyer und S. Cassirer).
- Klemm, Li, 1935, 225, 258. Magnetochemische Untersuchungen. XVIII. $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ und $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)$ (m. W. Klemm).
- Klemm, Wilhelm, 1935, 223, 409. Magnetochemische Untersuchungen. XV. Magnetisches Verhalten einiger Sulfide mit Pyritstruktur (m. H. Haraldsen).
 — 1935, 225, 258. Magnetochemische Untersuchungen. XVIII. $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ und $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)$ (m. Li Klemm).
 — 1935, 225, 273. Magnetochemische Untersuchungen. XIX. Magnetisches Verhalten der Kaliumpolyoxyde und -polysulfide (m. H. Sodomann).
- Koch, E. G., 1935, 223, 17. Darstellung und Eigenschaften der Perchloratamine der Erdalkalimetalle (G. F. Smith).
- Koerner, O., 1935, 225, 69. Wasserbindung in der Tonsubstanz (m. K. Pukall und H. Salmang).
- Kowalski, Elisabeth, 1935, 224, 329. Magnetochemische Untersuchungen. XVII. Magnetisches Verhalten der Chalkogenide des zweiwertigen Chroms (m. H. Haraldsen).
- Kröger, Carl, 1935, 223, 257. Systeme Alkalioxyd- $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. III. Einwirkung von CO_2 und K_2CO_3 auf Kaliumdi- und -tetrasilikat (m. E. Fingas).

- Kröger, Carl, 1935, 224, 289. Systeme Alkalioxyd-CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂. IV. CO₂-Drucke des kieselssäurereichen Teiles des Systems Li₂O-SiO₂-CO₂ und die Einwirkung von Al₂O₃ auf Li₂CO₃ (m. E. Fingas).
- 1935, 225, 1. Systeme Alkalioxyd-CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂. V. Stabile Gleichgewichte im System Na₂O-SiO₂-CO₂ und die CO₂-Drucke der Einwirkung von K₂CO₃ auf K₂SiO₃ (m. E. Fingas).
- Krustinsons, J., 1935, 225, 93. Dissoziation des Eisen(II)-Carbonats.
- Krzyżaniński, S., 1935, 225, 151. Kinetik der Silberausscheidung durch metallisches Blei aus Silbernitratlösungen.
- Kukai, R., 1935, 223, 149. Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. II. (m. A. v. Kiss).
- Kultascheff, N. V., 1935, 223, 177. Metallmembranen (m. F. A. Santalow).
- Kurtenacker, A., 1935, 224, 399. Selbstzersetzung von Polythionatlösungen (m. A. Mutschin und F. Stastny).
- Kurzen, Fritz, 1935, 225, 225. Borwasserstoffe. XX. Diborankalium K₂(B₂H₆) (m. A. Stock und W. Sütterlin).
- 1935, 225, 243. Borwasserstoffe. XXI. Kaliumverbindungen des B₄H₁₀ und des B₅H₉ (m. A. Stock und H. Laudenklos).
- Kutzelnigg, Artur, 1935, 223, 251. Fluoreszenz von Zinkoxyd-Eisenoxyd-Mischpräparaten und ihre Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung.
- Laar, Joachim, 1935, 224, 49. Niedere Sulfide des Palladiums. Zustandsdiagramm des Systems Pd-PdS (m. F. Weibke und K. Meisel).
- Lange, Willy, 1935, 223, 174. Verfärbung des Silberjodids durch wäßriges Ammoniak.
- 1935, 223, 369. Salze der Antimonhexafluorwasserstoffsäure HSbF₆ (m. K. Askitopoulos).
- Laudenklos, Hans, 1935, 225, 243. Borwasserstoffe. XXI. Kaliumverbindungen des B₄H₁₀ und des B₅H₉ (m. A. Stock und F. Kurzen).
- Lee, P. J. v. d., 1935, 223, 213. Dampfdruck des Hexachloräthans.
- Leitgeb, W., 1935, 225, 209. Einfluß von Kieselsäure auf das magnetische Verhalten von dissoziierten Mischungen mit Eisenoxyd (m. K. Bockemühl).
- Leontjewa, A. A., 1935, 225, 327. Bestimmung des spezifischen Volumens von Schmelzen bei Temperaturen bis zu 1400° (m. M. P. Wolarowitsch).
- Leschewski, Kurt, 1935, 224, 153. Versuche zur Einwirkung von Kohlenoxyd auf Cuprisalzlösungen (m. H. Möller).
- 1935, 225, 43. Einwirkung von Alkalilaugen auf Ultramarinblau (m. E. Podschus).
- Lichatschewa, A. I., 1935, 224, 420. Gemischte Polyhalogenide des Titans (m. G. P. Lutschinsky).
- 1935, 225, 175. Thermische Analyse des Systems POCl₃-SO₂Cl₂ (m. G. P. Lutschinsky).
- Lifschitz, I., 1935, 224, 173. Konstitution, optische Aktivität und photochemisches Verhalten von Platokomplexen. I. (m. W. Froentjes).
- Lutschinsky, G. P., 1935, 223, 210. Temperaturkoeffizienten der Viskosität anorganischer Säurechloride.
- 1935, 224, 420. Gemischte Polyhalogenide des Titans (m. A. I. Lichatschewa).
- 1935, 225, 175. Thermische Analyse des Systems POCl₃-SO₂Cl₂ (m. A. I. Lichatschewa).
- 1935, 225, 321. Reaktion von Titanetetrachlorid mit Phenol (m. E. S. Altmann).
- Lydén, Ragnar, 1935, 223, 28. Verhalten des Chrom(3)-oxyds zu Alkalihalogenatlösungen. I. Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Bromat.
- Mahr, C., 1935, 225, 386. Anorganische Komplexverbindungen in der analytischen Chemie. III. Nachweis und Bestimmung des Kupfers.
- Mantere, V., 1935, 223, 33. Genaue Methode zur Bestimmung des CO₂-Gehaltes der Luft (m. Y. Kauko und J. Carlberg).
- May, Ernst, 1935, 223, 129. Systematische Verwandtschaftslehre. 64. Vereinigungsvermögen von Platin und Phosphor (m. W. Biltz, F. Weibke und K. Meisel).

- Mehlhorn, Kurt**, 1935, 223, 199. Elektrolytische Reduktion des Sauerstoffes zu Wasserstoffsuperoxyd (m. E. Müller).
- Meisel, K.**, 1935, 223, 129. Systematische Verwandtschaftslehre. 64. Vereinigungsvermögen von Platin und Phosphor (m. W. Biltz, F. Weibke und E. May).
- 1935, 224, 49. Niedere Sulfide des Palladiums. Zustandsdiagramm des Systems Pd-PdS (m. F. Weibke und J. Laar).
- 1935, 224, 73. Systematische Verwandtschaftslehre. 65. Tensionsanalyse des Systems CoS/CoS₂ (m. O. Hülsmann und W. Biltz).
- 1935, 225, 369. Systematische Verwandtschaftslehre. 66. Sulfide des Rhodiums (m. R. Juza, O. Hülsmann und W. Biltz).
- Menzel, Heinrich**, 1935, 224, 1. Borsäuren und borsäure Alkalisalze. IX. System Na₂B₄O₇-H₂O (m. H. Schulz, L. Sieg und M. Voigt).
- 1935, 224, 23. Borsäuren und borsäure Alkalisalze. (Nachtrag zu VIII.). System B₂O₃-H₂O.
- Meyer, Julius**, 1935, 224, 305. Kristallisation von Schmelzen. III. (m. W. Pfaff).
- Meyer, Theodor**, 1935, 224, 225. Aktive Oxyde. 92. Wechselwirkungen zwischen festen Stoffen (m. G. F. Hüttig, H. Kittel und S. Cassirer).
- Möller, Heinz**, 1935, 224, 113. Einwirkung von Kohlenoxyd auf ammoniakalische Cuprisalzlösungen. I. Kohlenoxyd und Kupfer(2)-amminverbindungen unter Ausschluß von metallischem Kupfer.
- 1935, 224, 130. Einwirkung von Kohlenoxyd auf ammoniakalische Cuprisalzlösungen. II. Kohlenoxyd und Kupfer(2)-amminverbindungen in Gegenwart von metallischem Kupfer.
- 1935, 224, 153. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Cuprisalzlösungen (m. K. Leschewski).
- Mosebach, R.**, 1935, 223, 161. Untersuchungen am System CaO-SiO₂-H₂O (m. R. Nacken).
- 1935, 225, 285. System CaO-SiO₂-H₂O. II. (m. R. Nacken).
- 1935, 225, 289. System CaO-Al₂O₃-H₂O (m. R. Nacken).
- Müller, Erich**, 1935, 223, 199. Elektrolytische Reduktion des Sauerstoffes zu Wasserstoffsuperoxyd (m. K. Mehlhorn).
- Müller, W.**, 1935, 224, 194. Übergang von der Sprödigkeit zur Verformbarkeit bei Kristallen mit steigender Temperatur (m. G. Tammann).
- Mutschin, A.**, 1935, 224, 399. Selbstzersetzung von Polythionaten (m. A. Kurtacker und F. Stastny).
- Nacken, R.**, 1935, 223, 161. Untersuchungen am System CaO-SiO₂-H₂O (m. R. Mosebach).
- 1935, 225, 285. System CaO-SiO₂-H₂O. II. (m. R. Mosebach).
- 1935, 225, 289. System CaO-Al₂O₃-H₂O (m. R. Mosebach).
- Neusser, E.**, 1935, 223, 417. Vanadate einiger Kobaltammoniak-Komplexsalze.
- Newell, Laird**, 1935, 225, 281. Organische Verbindungen als analytische Reagenzien. IV. Para-Nitrobenzol-azo-Resorcin als Reagenz für Magnesium (m. N. R. Pike und J. B. Ficklen).
- Nielsen, A. H.**, 1935, 224, 84. Li₃FeF₆.
- Noddack, Ida**, 1935, 225, 337. Häufigkeiten der seltenen Erden in Meteoriten.
- Nowikowa, E.**, 1935, 225, 333. Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisensalze (m. N. Jermolenko).
- Osswald, H.**, 1935, 223, 101. Hydratation der Ionen, eine Funktion ihres elektrostatischen Potentials (m. H. Brintzinger und Ch. Ratanarat).
- 1935, 223, 253. Neue Gruppe von Komplexverbindungen. I. Komplexe Sulfato- und Oxalato-Anionen mit komplexen Kobalt-Kationen als Zentralionen (m. H. Brintzinger).
- 1935, 223, 393. Kupfer(2)-ammoniakate und Kupfer(2)-acidoammoniakate (m. H. Brintzinger).
- 1935, 224, 280. Komplexe Ammine dreiwertiger Metalle (m. H. Brintzinger).
- 1935, 224, 283. Neue Komplexverbindungen. II. Komplexe Sulfato- und Oxalato-Verbindungen mit komplexen Kobalt-Kationen als Zentral-Ionen (m. H. Brintzinger).
- 1935, 225, 33. Komplexverbindungen, deren Zentralion ein komplexes Kation

- ist. III. Komplexe Phosphatverbindungen mit komplexen Kobalt-Kationen als Zentralionen (m. H. Brintzinger).
- Osswald, H., 1935, 225, 217. Komplexe Ionen der beiden Blutlaugensalze sowie der Prussi- und Prussoverbindungen (m. H. Brintzinger).
- 1935, 225, 312. Aufbau der Komplexverbindungen (m. H. Brintzinger).
- 1935, 225, 365. Komplexverbindungen, deren Zentralion ein komplexes Kation ist. IV. Zweischalige Arsenatokomplexe (m. H. Brintzinger).
- Overbeck, W., 1935, 223, 113. Verhalten von Quecksilbercyanid gegen Basen (m. F. Reiff und P. Pöhls).
- Pateras, St., 1935, 224, 62. Komplexe Pyrrylo- und Indylosalze (m. O. Schmitz-Dumont).
- Pelka, F., 1935, 223, 84. Oberflächenspannung von Fe-C-Legierungen, Hg_5Tl_2 , NaHg_2 und Schlacken, sowie ihre zeitliche Veränderung bei Tl (m. F. Sauerwald und B. Schmidt).
- Pestemer, Max, 1935, 223, 121. Lichtabsorption wäßriger Cu^+ , Cu^{++} , Fe^{+++} , Ru^{+++} und Sm^{+++} -lösungen; Einfluß von CaCl_2 (m. P. Bernstein).
- Pfaff, Willy, 1935, 224, 305. Kristallisation von Schmelzen. III. (m. J. Meyer).
- Pike, Nathan R., 1935, 225, 281. Organische Verbindungen als analytische Reagenzien. IV. Para-Nitrobenzol-azo-Resorcin als Reagenz für Magnesium (m. L. Newell und J. B. Ficklen).
- Podschus, Ernst, 1935, 225, 43. Einwirkung von Alkalilaugen auf Ultramarinblau (m. K. Leschewski).
- Pöhls, P., 1935, 223, 113. Verhalten von Quecksilbercyanid gegen Basen (m. F. Reiff und W. Overbeck).
- Portnow, M. A., 1935, 223, 45. Ammoniakate der Erdalkalinitrate (m. A. M. Schurawlew).
- Pranschke, A., 1935, 223, 225. Lösungswärmen von MgO , ZnO , Ag_2O in Säuren; spezif. Wärme von HF-Lösungen (m. H. E. Schwiete).
- Pukall, K., 1935, 225, 69. Wasserbindung in der Tonsubstanz (m. O. Körner und H. Salmang).
- Ratanarat, Charng, 1935, 223, 101. Hydratation der Ionen, eine Funktion ihres elektrostatischen Potentials (m. H. Brintzinger und H. Osswald).
- 1935, 223, 106. Zusammensetzung und Hydratation der komplexen Rhodano-Metallionen im gelösten Zustand (m. H. Brintzinger).
- 1935, 224, 97. Molybdänsäure- und Wolframsäureionen bei variierender Wasserstoffionenkonzentration der Lösung (m. H. Brintzinger).
- Reiff, F., 1935, 223, 113. Verhalten von Quecksilbercyanid gegen Basen (m. P. Pöhls und W. Overbeck).
- Richter, M., 1935, 223, 49. Zinkoxyd als Katalysator (m. A. Schleede und W. Schmidt).
- Roll, F., 1935, 224, 322. Einfluß chemischer Reaktionen auf den Verschleiß von Eisen.
- Roth, W. A., 1935, 224, 253. Bildungs- und Lösungswärme von Kaliumdithionat (m. H. Zeumer).
- 1935, 224, 257. Bildungswärme des Zinksulfids. Natriumperoxydmethode von Mixter (m. H. Zeumer).
- Rühenbeck, Ad., 1935, 223, 192. Benetzbarkeit hochschmelzender Metalle durch leichtschmelzende (m. G. Tammann).
- 1935, 223, 288. Zerrieselnde Metallverbindungen (m. G. Tammann).
- Sagortschev, B., 1935, 223, 217. Mechanismus von Fällungsvorgängen. XVII. Umsatz zwischen $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und H_2SO_4 (m. Z. Karaoglanov).
- Saldau, P., 1935, 224, 388. Gleichgewichtsdiagramm des Systems Magnesium-Lithium (m. F. Schamray).
- Salmang, H., 1935, 225, 69. Wasserbindung in der Tonsubstanz (m. O. Körner und K. Pukall).
- Santalow, F. A., 1935, 223, 177. Metallmembranen (m. N. V. Kultascheff).
- Saslawsky, A. J., 1935, 223, 277. Gemeinsame Löslichkeit der Aluminium-, Natrium-, Kalium- und Eisennitrate im Wasser in Gegenwart von Salpetersäure. I. (m. J. L. Ettinger und E. A. Eserowa).
- 1935, 225, 305. Gemeinsame Löslichkeit der Aluminium-, Natrium-, Kalium-

- und Eisennitrate im Wasser in Gegenwart von Salpetersäure. II. (m. J. L. Ettinger und E. A. Eserowa).
- Sauerwald, F., 1935, **223**, 84. Oberflächenspannung von Fe-C-Legierungen, Hg_5Tl_2 , NaHg_2 und Schlacken, sowie ihre zeitliche Veränderung bei Tl (m. B. Schmidt und F. Pelka).
- 1935, **223**, 204. Innere Reibung von Pb, Cd, Zn, Ag, Sn, K, Na und die Frage der Strukturviskosität von Amalgamen (m. K. Gering).
- Schäfer, K., 1935, **225**, 319. „Schmelzkurve der Mischungen von schwerem Wasser und Wasser“. Bemerkung zu M. Deželić, **225** (1935), 173 (m. A. Eucken).
- Schall, A., 1935, **225**, 213. Gewichtsbestimmung organischer Farbstoffionen durch Dialysenmethode (m. H. Brintzinger).
- Schamray, F., 1935, **224**, 388. Gleichgewichtsdiagramm des Systems Magnesium-Lithium (m. P. Saldau).
- Schimmel, F., 1935, **225**, 29. Druckoxydation von Eisen(2)-sulfat in neutraler und saurer Lösung (m. G. Agde).
- Schlee, R., 1935, **225**, 64. Revision des Atomgewichtes des Tantals. Analyse des Tantalpentachlorides (m. O. Hönigschmid).
- Schleede, A., 1935, **223**, 49. Zinkoxyd als Katalysator (m. M. Richter und W. Schmidt).
- Schmidt, B., 1935, **223**, 84. Oberflächenspannung von Fe-C-Legierungen, Hg_5Tl_2 , NaHg_2 und Schlacken, sowie ihre zeitliche Veränderung bei Tl (m. F. Sauerwald und F. Pelka).
- Schmidt, W., 1935, **223**, 49. Zinkoxyd als Katalysator (m. A. Schleede und M. Richter).
- Schmitz-Dumont, O., 1935, **224**, 62. Komplexe Pyrrylo- und Indylsalze (m. St. Pateras).
- Schreiner, L., 1935, **224**, 167. Systeme $\text{BeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{BeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (m. A. Sieverts).
- Schulz, H., 1935, **224**, 1. Borsäuren und borsäure Alkalisalze. IX. System $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ (m. H. Menzel, L. Sieg und M. Voigt).
- Schurawlew, A. M., 1935, **223**, 45. Ammoniakate der Erdalkalinitrate (m. M. A. Portnow).
- Schwarz, Robert, 1935, **223**, 387. Peroxydische Verbindungen (m. F. Heinrich).
- 1935, **223**, 399. Ammoniakate der Wismuthalogenide (m. H. Striebich).
- 1935, **224**, 29. Reaktion zwischen Chlormonoxyd und Ammoniak (m. H. Striebich).
- 1935, **225**, 142. Synthese des Pyrophyllits (m. G. Trageser).
- Schwarz v. Bergkampff, Erich, 1935, **225**, 254. Röntgenuntersuchung des Diborankaliums und seiner Hydrolysenprodukte, besonders des Dioxy-Diborankaliums.
- Schwiete, H. E., 1935, **223**, 225. Lösungswärmen von MgO , ZnO , Ag_2O in Säuren; spezif. Wärme von HF-Lösungen (m. A. Pranschke).
- Sieg, L., 1935, **224**, 1. Borsäuren und borsäure Alkalisalze. IX. System $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ (m. H. Menzel, H. Schulz und M. Voigt).
- Sieverts, A., 1935, **224**, 167. Systeme $\text{BeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{BeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (m. L. Schreiner).
- Smedsrud, Herman, 1935, **225**, 204. Verbindungen des Typus $\text{BCl}_{3-n}(\text{OR})_n$. 3. Darstellung von $\text{BCl}_2(\text{OCH}_3)$ und $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$ aus Borchlorid und Borsäure-methylester (m. E. Wiberg).
- Smith, G. Frederick, 1935, **223**, 1. Herstellung von wasserfreien Perchloraten von Mg, Ca, Sr, Ba durch Reaktionen zwischen festen Stoffen (m. V. R. Hardy).
- 1935, **223**, 17. Darstellung und Eigenschaften der Perchloratamine der Erdalkalimetalle (m. E. G. Koch).
- Sodomann, Heinrich, 1935, **225**, 273. Magnetochemische Untersuchungen. XIX. Magnetisches Verhalten der Kaliumpolyoxyde und -polysulfide (m. W. Klemm).
- Spacu, G., 1935, **223**, 185. Komplexamine der Borfluorwasserstoffsäure (m. L. Dima).
- 1935, **224**, 273. Quecksilbersulfide des Ammoniums. Potentiometrische Untersuchungen (m. C. Drăgulescu).

- Stastny, F., 1935, 224, 399. Selbstzersetzung von Polythionaten (m. A. Kurtenacker und A. Mutschin).
- Stock, Alfred, 1935, 225, 225. Borwasserstoffe. XX. Diborankalium $K_2(B_2H_6)$ (m. W. Sütterlin und F. Kurzen).
- 1935, 225, 243. Borwasserstoffe. XXI. Kaliumverbindungen des B_4H_{10} und des B_5H_9 (m. F. Kurzen und H. Laudenklos).
- Straumanis, M., 1935, 224, 107. Gelbes Kupfer(1)-oxyd (m. A. Cirulis).
- Striebig, Hans, 1935, 223, 399. Ammoniakate der Wismuthalogenide (m. R. Schwarz).
- 1935, 224, 29. Reaktion zwischen Chlormonoxyd und Ammoniak (m. R. Schwarz).
- Sütterlin, Walther, 1935, 225, 225. Borwasserstoffe. XX. Diborankalium $K_2(B_2H_6)$ (m. A. Stock und F. Kurzen).
- Tammann, G., 1935, 223, 192. Benetzbarkeit hochschmelzender Metalle durch leichtschmelzbare (m. Ad. Rühenbeck).
- 1935, 223, 222. Änderung der Adsorption von Farbstoffen an Nickeldrähten beim Übergange der Nickeldrähte vom harten in den weichen Zustand.
- 1935, 223, 288. Zerrieselnde Metallverbindungen (m. Ad. Rühenbeck).
- 1935, 223, 365. Kornveränderungen bei polymorphen Umwandlungen (m. W. Böhme).
- 1935, 224, 25. Einfluß des Erhitzens eines Nickelkatalysators auf seine Fähigkeit, die Umwandlung des Parawasserstoffs zu beschleunigen. Abhängigkeit der Pyrophorität des Nickels von der Erhitzungstemperatur.
- 1935, 224, 194. Übergang von der Sprödigkeit zur Verformbarkeit bei Kristallen mit steigender Temperatur (m. W. Müller).
- Thilo, Erich, 1935, 225, 49. Chemische Untersuchungen von Silikaten. III. Verhalten von Talk gegen MgO und die Chloride von Mg, Co und Mn beim Erhitzen.
- Trageser, Georg, 1935, 225, 142. Synthese des Pyrophyllits (m. R. Schwarz).
- Tschakert, H. E., 1935, 223, 241. Aktive Oxyde. 89. Verlauf der Zinkferritbildung aus Zinkoxyd und Eisenoxyd (m. G. F. Hüttig und H. Kittel).
- Ullrich, Friedrich, 1935, 224, 213. Gelbfärbung der selenhaltigen Salzsäure. 2. Verhalten der selenhaltigen Salzsäure bei Abkühlung und beim Verdünnen mit Wasser (m. H. Ditz).
- Urmánczy, A., 1935, 224, 40. Mechanismus von Reaktionen, bei welchen die Reaktionskomponenten durch eine Membran diffundieren (m. A. v. Kiss).
- Voigt, M., 1935, 224, 1. Borsäuren und borsäure Alkalisalze. IX. System $Na_2B_4O_7-H_2O$ (m. H. Menzel, H. Schulz und L. Sieg).
- Wadhera, M. L., 1935, 225, 24. Inversion von Rohrzuckerlösung im tropischen Sonnenlicht (m. N. A. Yajnik und D. N. Goyle).
- Wallach, J., 1935, 224, 103. Polyvanadationen in alkalischen Lösungen (m. H. Brintzinger).
- Weibke, Friedrich, 1935, 223, 129. Systematische Verwandtschaftslehre. 64. Vereinigungsvermögen von Platin und Phosphor (m. W. Biltz, E. May und K. Meisel).
- 1935, 223, 321. Besonderer Zustand der Materie in gewissen Legierungen, raumchemisch betrachtet (m. W. Biltz).
- 1935, 224, 49. Niedere Sulfide des Palladiums. Zustandsdiagramm des Systems Pd-PdS (m. J. Laar und K. Meisel).
- Weygand, C., 1935, 224, 265. Kristallisation von Schmelzen.
- Wiberg, Egon, 1935, 225, 204. Verbindungen des Typus $BCl_{3-n}(OR)_n$. 3. Mitt. Darstellung von $BCl_2(OCH_3)$ und $BCl(OCH_3)_2$ aus Borchlorid und Borsäuremethylester (m. H. Šmedsrud).
- 1935, 225, 262. Konstitution des Diborans.
- 1935, 225, 270. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Borfluorid (m. U. Heubaum).
- Wiebenga, E. H., 1935, 225, 38. Umwandlungspunkte des Hexachloräthans.

- Wintersberger, K.**, 1935, 225, 81. Revision des Atomgewichtes des Germaniums. I. Analyse des Germaniumtetrabromids (m. O. Hönigschmid und F. Wittner).
- Wittner, F.**, 1935, 225, 81. Revision des Atomgewichtes des Germaniums. I. Analyse des Germaniumtetrabromides (m. K. Wintersberger und O. Hönigschmid).
- Wolarowitsch, M. P.**, 1935, 225, 327. Bestimmung des spezifischen Volumens von Schmelzen bei Temperaturen bis zu 1400° (m. A. A. Leontjewa).
- Wrigge, Fr. W.**, 1935, 223, 144. Doppelsalze von Rheniumtrichlorid mit Rubidium und Cäsiumchlorid (m. W. Geilmann).
- Yajnik, N. A.**, 1935, 225, 24. Inversion von Rohrzuckerlösung im tropischen Sonnenlicht (m. D. N. Goyle und M. L. Wadhera).
- Zagwosdkin, K. I.**, 1935, 224, 315. Dampfspannungen der Phosphorsäurelösungen (m. I. A. Kablukov).
- Zeumer, H.**, 1935, 224, 253. Bildungs- und Lösungswärme von Kaliumdithionat (m. W. A. Roth).
- 1935, 224, 257. Bildungswärme des Zinksulfids. Natriumsuperoxydmethode von Mixer (m. W. A. Roth).

Sachregister

A

- Abbau, isothermer**, d. *Per*-Chlorat-Ammoniakate v. Mg, Ca, Sr, Ba. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
- d. Rhodiumsulfide. R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel, W. Biltz, **225**, 369.
- v. Ton (Aluminiumsilikat-Hydrat). O. Koerner, K. Pukall, H. Salmang, **225**, 69.
- v. Ultramarinen. E. Gruner, J. Förster, **224**, 369.
- Absorption** v. Kohlen-*I*-oxyd durch ammoniak. Cu^{II} -lsgg. unter Oxydation. H. Möller, **224**, 113, 130.
- v. Kohlen-*I*-oxyd u. Kupfersalzlsgg. i. Ggw. v. Cu. H. Möller, K. Leschewski, **224**, 153.
- Absorptionskoeffizient** v. Cu^+ , Cu^{++} , Fe^{+++} , Ru^{+++} , Sm^{+++} -lsgg., auch i. Ggw. v. CaCl_2 . M. Pestemer, P. Bernstein, **223**, 121.
- v. Titan-3-chlorid-*I*-phenolat. G. P. Lutschinsky, E. S. Altmann, **225**, 321.
- s. auch Lichtabsorption.
- Aceton**. Einfl. a. d. Rk.-geschw. zw. Thiosulfat u. Monobromacetat. Á. v. Kiss, I. Bossányi, **224**, 33.
- Acetylglykolsäure**. Rk.-geschw. d. Verseifung b. versch. Tempp. u. i. Ggw. v. Salzzusätzen. Á. v. Kiss, R. Kukai, **223**, 149.
- Adsorption** v. Farbstoffen a. hartem u. weichem Nickel. G. Tammann, **223**, 222.
- v. Farbstoffen an Zinkchromit i. stat. nasc. J. Hampel, **223**, 297.
- v. Gasen an Zinkoxyd; Best. d. Oberfläche a. d. Adsorption. A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, **223**, 49.
- Äthylalkohol**. Einfl. a. d. Rk.-geschw. zw. Thiosulfat u. Monobromacetat. Á. v. Kiss, I. Bossányi, **224**, 33.
- Äthyl- α -thiomilchsäure**. Darst., Spaltg. i. opt. Isomere; Verbb. m. Pt. I. Lifschitz, W. Froentjes, **224**, 173.
- Aktivierungsarbeit** d. Rk. zw. Thiosulfat u. Monobromacetat i. Ggw. v. Nichteletrolyten. Á. v. Kiss, I. Bossányi, **224**, 33.
- Aktivierungswärme** s. Wärmetönung d. Aktivierung.
- Alkalimetalle**. Raumerfüllung i. intermet. Verbb. W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
- Alkohole**. Dialysenkoeff., Mol.-gew. H. Brintzinger, H. G. Beier, **224**, 325.
- Aluminium**. Zerrieselnde Verbb. m. Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Sb. G. Tammann, Ad. Rühenbeck, **223**, 288.
- Aluminium-1-oxy-1-hydroxyd (Böhmit)**. Bldg. a. Feldspat, Kaolin usw.; Entwässerung. R. Schwarz, G. Trageser, **225**, 142.
- 2-Aluminium-2-Kalium-2-ortho-silikat (Kaliophilit)**. Silikat d. Ultramarine b. Entschwefelung m. KCN. E. Gruner, **224**, 351.
- 2-Aluminium-2-Natrium-2-ortho-silikat (Pseudonephelin)**. Silikat d. Ultramarine. E. Gruner, **224**, 351.
- 2-Aluminium-2-Natrium-2-ortho-silikat (Ultramarinsilikat)**. Bldg. a. Ultramarinen durch Entzug v. Schwefel. E. Gruner, J. Förster, **224**, 369.
- Aluminium-3-nitrat-Hydrate**. Löslichkeitsgleichgew. i. Syst. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - NaNO_3 - HNO_3 - H_2O . A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, **225**, 305.
- Aluminium-3-nitrat-6-Hydrat**. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - NaNO_3 - HNO_3 - H_2O . A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, **225**, 305.

- Aluminium-3-nitrat-8-Hydrat.** Existenzgeb. i. Syst. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--NaNO}_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, **225**, 305.
- Aluminium-3-nitrat-9-Hydrat.** Existenzgebiet i. Syst. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--NaNO}_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, **225**, 305.
- Löslichkeitsgleichgew. i. d. Systst.: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, **223**, 277.
- 2-Aluminium-3-oxyd.** Gleichgew., het., i. Syst.: $\text{Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--CO}_2$ od. $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$. C. Kröger, E. Fingas, **224**, 289.
- Lösl. i. Syst. $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$. R. Nacken, R. Mosebach, **225**, 289.
- Oxydgemische m. Fe_2O_3 u. Cr_2O_3 ; Magnetismus, Farbe, D. nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, H. Kittel, **224**, 230.
- Wasseraufnahme d. Gemische m. Fe_2O_3 nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, S. Cassirer, **224**, 235.
- Aluminium-6-rhodanid-ion.** Dialysenkoeff., Hydratation, elektrostat. Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- 2-Aluminium-2-Hydro-4-meta-silikat (Pyrophyllit).** Darst., künstl. a. Feldspat, Kaolin usw. R. Schwarz, G. Trageser, **225**, 142.
- Aluminium-silikat-Hydrat (Ton, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$).** Isotherme Entwässerung. O. Koerner, K. Pukall, H. Salmang, **225**, 69.
- Alumosilikate d. Alkalien, Bldg. a. Ultramarinblau.** K. Leschewski, E. Podschus, **225**, 42.
- Entschwefelungsprodd. d. Ultramarine. E. Gruner, **224**, 351.
- Amalgam** s. Leg. v. Quecksilber.
- Ammoniak.** Rk. m. Cl_2O . R. Schwarz, H. Striebich, **224**, 29.
- Ammoniakate** v. Calcium-, Strontium-, Bariumnitrat. M. A. Portnow, A. M. Schurawlew, **223**, 45.
- d. *Per*-Chlorate v. Mg, Ca, Sr, Ba. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
- v. Kupfersalzen (Cu^{II}) i. Lsg. H. Brintzinger, H. Osswald, **223**, 393.
- v. Wismuthalogeniden. R. Schwarz, H. Striebich, **223**, 399.
- Ammonium-per-chlorat.** Rkk. i. fester Form m. MgO, CaO, SrO, BaO, BeO; Erhitzungslinien. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
- Ammonium-per-chromat (blau) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_{12} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.** Konst. R. Schwarz, F. Heinrich, **223**, 387.
- Ammoniumnitrat.** Änderung d. Korngröße b. polymorpher Umwandlg. G. Tammann, W. Boehme, **223**, 365.
- Analyse.** Best. v. Kohlen-2-oxyd i. Luft. Y. Kauko, J. Carlberg, V. Mantere, **223**, 33.
- Best. v. Kupfer i. Ggw. v. Sn, Sb, As nach Aufschluß m. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$. R. Höltje, W. Kahmen, **223**, 234.
- Best. u. Nachw. v. Kupfer m. Reineckesalz. C. Mahr, **225**, 386.
- Nachweis v. „echten“ u. „unechten“ peroxydischen Verbb. R. Schwarz, F. Heinrich, **223**, 387.
- Nachweis v. Kobalt m. Rhodan i. Ggw. v. Eisen. H. Ditz, R. Hellebrand, **225**, 73.
- Nachw. v. Magnesium m. p-Nitrobenzol-azo-resorcin i. Ggw. v. anderen Ionen. L. Newall, N. R. Pike, J. B. Ficklen, **225**, 281.
- Anionen.** Hydratation als Funktion ihres elektrostat. Potentials. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, H. Osswald, **223**, 101.
- Anionengewichte** v. kompl. Sulfato- u. Oxalato-Anionen m. Co-amminen als Centralion. H. Brintzinger, H. Osswald, **223**, 253.
- d. Oxalato-Metallkomplexe. H. Brintzinger, W. Eckardt, **224**, 93.
- v. *Poly*-Vanadationen. H. Brintzinger, J. Wallach, **224**, 103.
- s. auch Ionengewichte.
- Antimon-1-Ammonium-6-fluorid.** Darst., D., Lösl., Kristallform. W. Lange, K. Askitopoulos, **223**, 369.
- Antimon-1-Brucinium-6-fluorid-1-Hydrat.** Darst., Lösl. W. Lange, K. Askitopoulos, **223**, 369.
- Antimon-5-chlorid.** Zähigkeit b. versch. Tempp. G. P. Lutschinsky, **223**, 210.
- Antimon-1-Cocainium-6-fluorid.** Darst., Lösl. W. Lange, K. Askitopoulos, **223**, 369.

- 2-Antimon-2-Diphenylen-4,4'-bis-diazonium-12-fluorid.** Darst., Lösl. W. Lange, K. Askitopoulos, **223**, 369.
- Antimon-1-Hydro-6-fluorid.** Darst. d. Salze. W. Lange, K. Askitopoulos, **223**, 369.
- Antimon-1-Kalium-6-fluorid.** Darst., D., Lösl., Kristallform. W. Lange, K. Askitopoulos, **223**, 369.
- Antimon-1-Natrium-6-fluorid.** Darst., D., Lösl., Kristallform. W. Lange, K. Askitopoulos, **223**, 369.
- Antimon-1-Nitronium-6-fluorid-2-Hydrat.** W. Lange, K. Askitopoulos, **223**, 369.
- Antimon-1-Rubidium-6-fluorid.** Darst., D., Lösl., Kristallform. W. Lange, K. Askitopoulos, **223**, 369.
- Antimon-1-Strychninium-6-fluorid-0,5-Hydrat.** Darst., Lösl. W. Lange, K. Askitopoulos, **223**, 369.
- Antimon-1-Tetramethylammonium-6-fluorid.** Darst., D., Lösl., Kristallform. W. Lange, K. Askitopoulos, **223**, 369.
- Apparat z. Aufnahme v. Erhitzungs- u. Dampfdruckkurven.** G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
- z. Best. v. Dialysenkoeffizienten. H. Brintzinger, A. Schall, **225**, 213.
- z. Best. d. Gasadsorption v. ZnO. A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, **223**, 49.
- z. Best. v. Kohlen-2-oxyd i. Luft. Y. Kauko, J. Carlberg, V. Mantere, **223**, 33.
- z. Best. d. spez. Vol. v. Schmelzen bis 1400°. M. P. Wolarowitsch, A. A. Leontjewa, **225**, 327.
- z. Best. d. Zähigkeit v. fl. Metallen. K. Gering, F. Sauerwald, **223**, 204.
- Calorimeterbombe f. Verbrennungen m. Na₂O₂. H. Zeumer, W. A. Roth, **224**, 257.
- z. Dampfdruckbest. P. J. v. d. Lee, **223**, 213.
- z. Darst. v. H₂O₂ durch kathod. Red. v. O₂. E. Müller, K. Mehlhorn, **223**, 199.
- z. Darst. v. Komplexverbb. i. fl. Ammoniak. O. Schmitz-Dumont, St. Pateras, **224**, 62.
- z. Untersuchung d. katalyt. Wirksamkeit v. Zinkoxyd b. Methanolzerfall. A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, **223**, 49.
- Arsensäure.** Komplexverbb., zweischalige, m. Kobaltamminen (Co^{III}) als Zentralion. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 365.
- Atomgewicht v. Germanium; Neubest. durch Analyse v. GeBr₄.** O. Hönigschmid, K. Wintersberger, F. Wittner, **225**, 81.
- v. Tantal durch Analyse v. Tantal-5-chlorid. O. Hönigschmid, R. Schlee, **225**, 64.
- v. Tellur a. Analyse v. TeCl₄. O. Hönigschmid, H. Baudrexler, **223**, 91.
- Atomraum d. Metalle i. intermet. Verbb.** W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
- Aufschluß m. Natriumcarbonat u. Schwefel bei Ggw. v. Cu.** R. Höltje, W. Kahmen, **223**, 234.
- Ausdehnungskoeffizient v. Salz- u. Gesteinsschmelzen.** M. P. Wolarowitsch, A. A. Leontjewa, **225**, 327.

B

- Bariumcarbonat.** Rkk. m. festem Ammonium-per-chlorat. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
- Barium-per-chlorat.** Darst., D., Lösl. i. NH₃, Ammoniakate. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
- Darst. a. NH₄ClO₄ + BaCO₃. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
- Barium-per-chlorat-2-Ammoniak.** Darst., D., Dampfdruck. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
- Barium-per-chlorat-6-Ammoniak.** Darst., D., Dampfdruck. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
- Bariumnitrat.** Fällg. durch SO₄''. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, **223**, 217.
- Bariumnitrat-8-Ammoniak.** M. A. Portnow, A. M. Schurawlew, **223**, 45.

- 2-Barium-2-nitrat-1-sulfat.** Bldg. b. Fällg. v. Ba^{++} i. Ggw. v. NO_3^- durch SO_4^{--} . Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, **223**, 217.
- Bariumsalze.** Einfl. a. d. Rk.-geschw. d. Verseifung v. Acetylglykolsäure. Á.v.Kiss, R. Kukai, **223**, 149.
- Zusammensetzg. d. aus Ba^{++} i. Ggw. v. NO_3^- durch SO_4^{--} gefällten Ndschlgs. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, **223**, 217.
- Basalt.** Spez. Vol. d. Schmelze. M. P. Wolarowitsch, A. A. Leontjewa, **225**, 327.
- Benzol.** Unterkühlbarkeit. J. Meyer, W. Pfaff, **224**, 305.
- Beryllium.** D. d. Verbb. m. Cu. W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
- Berylliumcarbonat, bas.** Rkk. m. festem Ammonium-*per*-chlorat. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
- Berylliumoxyd.** Wasseraufnahme d. Gemische m. Fe_2O_3 nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, S. Cassirer, **224**, 235.
- Berylliumsulfat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ u. $\text{BeSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. L. Schreiner, A. Sieverts, **224**, 167.
- Berylliumsulfat-4-Hydrat.** Lösl.-linie i. H_2O u. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ -gemischen. L. Schreiner, A. Sieverts, **224**, 167.
- Bildungswärme** s. Wärmetönung d. Bldg.
- Blei.** Benetzungsvermögen f. Fe, Ni, Cu, W, Mo, Ta. G. Tammann, A. Rühenbeck, **223**, 192.
- Rk.-geschw. d. Einw. a. Silbernitratlsgg. S. Krzyżanski, **225**, 151.
- Zähigkeit d. Schmelze. K. Gering, F. Sauerwald, **223**, 204.
- Blei-2-chlorid.** Schmelz- u. Siedediagramm d. Gemische m. HgCl_2 . M. van Driel, **223**, 318.
- Bleiglanz** s. Bleisulfid (Bleiglanz).
- Bleihalogenide** als Neutralteile komplexer Kationen. E. Hayek, **223**, 382.
- Bleinitrat.** Rkk. s. Lsg. m. MnO_4^- ; Bldg. v. PbO_2 . F. Jirsa, **225**, 302.
- Blei-2-oxyd.** Bldg. b. Oxydation v. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ m. MnO_4^- . F. Jirsa, **225**, 302.
- Bleisulfid (Bleiglanz).** Ritz- u. Druckfigg.; Übergang v. Sprödigkeit z. Verformbarkeit. G. Tammann, W. Müller, **224**, 194.
- 2-Bor-4-bromid-2-hydrid-2-Kalium.** A. Stock, W. Sütterlin, F. Kurzen, **225**, 225.
- Bor-3-chlorid.** Einw. a. Borsäure-Methylester. E. Wiberg, H. Smedsrud, **225**, 204.
- Bor-1-chlorid-2-methylat.** Darst. a. BCl_3 u. $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. E. Wiberg, H. Smedsrud, **225**, 204.
- Bor-2-chlorid-1-methylat.** Darst. a. BCl_3 u. $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. E. Wiberg, H. Smedsrud, **225**, 204.
- Bor-3-fluorid-1-Phosphor-3-hydrid.** E. Wiberg, U. Heubaum, **225**, 270.
- 2-Bor-6-hydrid.** Darst., Verb. m. Kalium $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$. A. Stock, W. Sütterlin, F. Kurzen, **225**, 225.
- Konst. E. Wiberg, **225**, 262.
- 4-Bor-10-hydrid.** Darst., Verb. m. Kalium. A. Stock, F. Kurzen, H. Laudenklos, **225**, 243.
- 2-Bor-4-hydrid-2-hydroxyd-2-Kalium.** Bldg. b. Hydrolyse v. $(\text{B}_2\text{H}_6)\text{K}_2$ u. a. $\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{KOH}$. A. Stock, W. Sütterlin, F. Kurzen, **225**, 225.
- Magnetismus. L. Klemm, W. Klemm, **225**, 258.
- Röntgenogramm. E. Schwarz v. Bergkampff, **225**, 254.
- 2-Bor-2-hydrid-1-Kalium.** A. Stock, W. Sütterlin, F. Kurzen, **225**, 225.
- 2-Bor-6-hydrid-2-Kalium.** Darst., phys. u. chem. Verhalten. A. Stock, W. Sütterlin, F. Kurzen, **225**, 225.
- Konst. E. Wiberg, **225**, 262.
- Magnetismus. L. Klemm, W. Klemm, **225**, 258.
- Röntgenogramm. E. Schwarz v. Bergkampff, **225**, 254.
- 4-Bor-8-hydrid-2-Kalium.** Bldg. a. $(\text{B}_4\text{H}_{10})\text{K}_2$. A. Stock, F. Kurzen, H. Laudenklos, **225**, 243.
- 4-Bor-10-hydrid-2-Kalium.** Darst., phys. u. chem. Verh. A. Stock, F. Kurzen, H. Laudenklos, **225**, 243.
- 5-Bor-9-hydrid-2-Kalium.** A. Stock, F. Kurzen, H. Laudenklos, **225**, 243.
- 2-Bor-6-hydroxyd-2-Kalium.** Bldg. b. Hydrolyse v. $(\text{B}_2\text{H}_6)\text{K}_2$. A. Stock, W. Sütterlin, F. Kurzen, **225**, 225.

- Ortho-Borsäure.** Nichtexistenz eines höheren Hydrates. H. Menzel, **224**, 23.
Borsäure-Methylester. Einw. a. Bor-3-chlorid. E. Wiberg, H. Smedsrud, **225**, 204.
Borwasserstoff s. Borhydrid.
Brom. Verbb. m. Titan-4-chlorid; Erstarrungslinie d. Gemische m. TiCl_4 .
 G. P. Lutschinsky, A. I. Lichatschewa, **224**, 420.
Bromat. Oxydationsmittel für Cr_2O_3 . R. Lydén, **223**, 28.

C

- Cadmium.** Zähigkeit. K. Gering, F. Sauerwald, **223**, 204.
Cadmium-2-borofluorid-3-Äthylendiamin. G. Spacu, L. Dima, **223**, 185.
Cadmium-2-borofluorid-3-Benzidin. G. Spacu, L. Dima, **223**, 185.
Cadmium-2-borofluorid-4-Pyridin. G. Spacu, L. Dima, **223**, 185.
Cadmium-4-rhodanid-ion. Dialysenkoeff., Hydratation, elektrostat. Pot., Radius.
 H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
Caesium. D. d. Verbb. m. Hg. W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
Calcium. Verbb. v. Cu, Ag, Au, Pb; D. W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
 — Zerrieselnde Verbb. m. Ag, Cu, Pb, Tl. G. Tammann, Ad. Rührenbeck, **223**, 288.
3-Calcium-2-ortho-aluminat. Lösl.-gleichgew., Hydratation. R. Nacken, R. Mosebach, **225**, 289.
3-Calcium-2-ortho-aluminat-6-Hydrat. Lösl.-gleichgew., Bldg. a. Anhydrid. R. Nacken, R. Mosebach, **225**, 289.
Calciumcarbonat. Rkk. m. festem Ammonium-per-chlorat. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
Calciumcarbonat (Kalkspat). Ritz- u. Druckfigg.; Übergang v. Sprödigkeit z. Verformbarkeit. G. Tammann, W. Müller, **224**, 194.
Calcium-per-chlorat. Darst., D., Lösl. i. NH_3 , Ammoniakate. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
 — Darst. a. $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{BaCO}_3$. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
Calcium-per-chlorat-2-Ammoniak. Darst., D., Dampfdruck. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
Calcium-per-chlorat-4-Ammoniak. Darst., D., Dampfdruck, Abbau. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
Calcium-per-chlorat-6-Ammoniak. Darst., D., Dampfdruck, Abbau. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
Calciumfluorid (Flußspat). Ritz- u. Druckfigg., Übergang v. Sprödigkeit z. Verformbarkeit. G. Tammann, W. Müller, **224**, 194.
Calciumnitrat-8-Ammoniak. M. A. Portnow, A. M. Schurawlew, **223**, 45.
Calcium-1-oxyd. Lösl.; Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. R. Nacken, R. Mosebach, **223**, 161.
 — Lösl. i. Syst. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. R. Nacken, R. Mosebach, **225**, 289.
Calciumphosphate. Verh. gegen Kohlensäure unter Druck. W. Fischer, K. Brünger, **223**, 422.
2-Calcium-1-ortho-silikat. Bldg. b. Zers. v. Ca_3SiO_5 durch Wasser. R. Nacken, R. Mosebach, **225**, 285.
3-Calcium-1-oxo-1-ortho-silikat. Verh. geg. Wasser; Übergang i. andere Ca-silikate. R. Nacken, R. Mosebach, **223**, 161.
 — Zersetzg. durch Wasser. R. Nacken, R. Mosebach, **225**, 285.
Calcium-1-meta-silikat-2-Hydrat. Lösl.-gleichgew. R. Nacken, R. Mosebach, **223**, 161.
2-Calcium-1-ortho-silikat-1-Hydrat. Lösl.-gleichgew. R. Nacken, R. Mosebach, **223**, 161.
3-Calcium-2-silikat-3-Hydrat. Lösl.-gleichgew. R. Nacken, R. Mosebach, **223**, 161.
Chalkogenide v. Chrom (Cr^{II}); Magnetismus. H. Haraldsen, E. Kowalski, **224**, 329.
Calorimeterbombe f. Verbrennungen m. Na_2O_2 . H. Zeumer, W. A. Roth, **224**, 257.
Cassiopeium. Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, **225**, 337.
Cer. Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, **225**, 337.
 — Zerrieselnde Verbb. m. Sn, Al, Bi. G. Tammann, Ad. Rührenbeck, **223**, 288.

- Cer-2-oxyd.** Rkk. m. festem Ammonium-*per*-chlorat. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
- Cer-6-rhodanid-ion.** Dialysenkoeff., Hydratation, elektrostat. Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- Per-Chlorate** v. Magnesium u. Erdalkalimetallen; Darst. durch Rkk. zw. festen Stoffen. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
- 2-Chlor-1-oxyd.** Rk. m. Ammoniak. R. Schwarz, H. Striebich, **224**, 29.
- Chlorwasserstoffsäure.** Dialysengeschw.; Neutralisationsgeschw. b. Dialyse. A. v. Kiss, R. Urmánczy, **224**, 40.
- Einfl. a. d. Lösl. v. NaCl. R. Fricke, F. Brümmer, **223**, 397.
- Einfl. a. d. Rohrzuckerinversion. N. A. Yajnik, D. N. Goyle, M. L. Wadhwa, **225**, 24.
- Gelbfärbg. durch Se; Verh. d. Se b. Abkühlen u. Verdünnen. F. Ullrich, H. Ditz, **224**, 213.
- Chromamine (Cr^{III}).** 2-Ammoniak-1-Amino-3-Indylo-Chrom-1-Kalium. O. Schmitz-Dumont, St. Pateras, **224**, 62.
- 2-Ammoniak-4-Rhodanato-Chrom-Ammonium; Abwdg. z. Best. u. Nachweis v. Kupfer. C. Mahr, **225**, 386.
- 4-Ammoniak-1-Aquo-1-Chloro-Chromion; Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **224**, 280.
- 6-Ammoniak-Chromion, Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **224**, 280.
- Per-chromate.** Konst. R. Schwarz, F. Heinrich, **223**, 387.
- 2-Chrom-3-oxyd.** Katalyt. Wirkg. s. Gemische m. CuO nach Vorerhitzg. a. d. N₂O-Zerfall. G. F. Hüttig, Th. Meyer, **224**, 225.
- Oxydation zu CrO₃ durch Bromat. R. Lydén, **223**, 28.
- Oxydgemische m. Fe₂O₃, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂; Magnetismus, Farbe, D. nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, H. Kittel, **224**, 230.
- Sorptionsverm. s. Gemische m. ZnO für Farbstoffe nach Vorerhitzung. J. Hampel, **223**, 297.
- Wasseraufnahme d. Gemische m. ZnO nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, S. Cassirer, **224**, 235.
- 2-Chrom-12-rhodanid-ion.** Dialysenkoeff., Hydratation, elektrostat. Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- Chrom-1-selenid.** Darst., Magnetismus. H. Haraldsen, E. Kowalski, **224**, 329.
- Chrom-1-sulfid.** Darst., Magnetismus. H. Haraldsen, E. Kowalski, **224**, 329.
- Chrom-1-tellurid.** Darst., Magnetismus. H. Haraldsen, E. Kowalski, **224**, 329.

D

- Dampfdruck** d. Ammoniakate d. *Per*-Chlorate v. Mg, Ca, Sr, Ba. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
- v. Hexachloräthan. P. J. v. d. Lee, **223**, 213.
- d. Hydrate v. Na₂B₄O₇. H. Menzel u. a., **224**, 1.
- v. Kohlen-2-oxyd aus Eisen-1-carbonat. I. Krustinsons, **225**, 93.
- v. Kohlen-2-oxyd über Na₂CO₃, K₂CO₃ u. d. Systst. CO₂-SiO₂-R₂O. C. Kröger, E. Fingas, **225**, 1.
- v. Kohlen-2-oxyd i. Syst. $2K_2Si_2O_5 + CO_2 \rightleftharpoons K_2Si_4O_9 + K_2CO_3$. C. Kröger, E. Fingas, **223**, 257.
- v. Phosphorsäurelsgg. b. versch. Konz. u. Tempp. I. A. Kablukov, K. I. Zagwosdkin, **224**, 315.
- d. Schwefels a. Kobaltsulfiden u. ihren Gemischen. O. Hülsmann, W. Biltz, K. Meisel, **224**, 73.
- d. Schwefels über Rhodiumsulfiden. R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel, W. Biltz, **225**, 369.
- d. Wassers aus Ton b. isothermer Entwässerung. O. Koerner, K. Pukall, H. Salmang, **225**, 69.
- v. Wismuthalogenid-Ammoniakaten. R. Schwarz, H. Striebich, **223**, 399.
- Deuteriumoxyd.** Erstarrungslinie s. Gemische m. Wasser. A. Eucken, K. Schäfer, **225**, 319.
- s. auch Wasser, schweres.

- Diabas.** Spez. Vol. d. Schmelze. M. P. Wolarowitsch, A. A. Leontjewa, **225**, 327.
- Dialysengeschwindigkeit** v. Chlorwasserstoff-, Salpeter-, Schwefel-, Essigsäure u. NaOH. Á. v. Kiss, R. Urmánczy, **224**, 40.
- Dialysenkoeffizient** v. Arsenatokomplexen m. Kobaltamminen (Co^{III}) als Zentralion. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 365.
- v. Eisencyanidkomplexen (Prusso- u. Prussiverbb.). H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 217.
- v. Ionen-Hydraten. H. Brintzinger, **225**, 221.
- v. Kobaltamminen (Co^{III}). H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 312.
- v. Kobaltamminen (Co^{III}) u. Chromamminen. H. Brintzinger, H. Osswald, **224**, 280.
- v. Metalloxalat-Komplexanionen. H. Brintzinger, W. Eckardt, **224**, 93.
- v. Molybdat- u. Wolframatlsgg. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **224**, 97.
- v. org. Farbstoffionen. H. Brintzinger, A. Schall, **225**, 213.
- v. org. Verbb. H. Brintzinger, H. G. Beier, **224**, 325.
- v. Phosphatokomplexen m. Kobaltamminen als Zentralion. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 33.
- v. Rhodano-Metallionen. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- v. Sulfato- u. Oxalatoverbb. m. kompl. Kobaltkationen als Zentralion. H. Brintzinger, H. Osswald, **224**, 283.
- v. *Poly*-Vanadationen. H. Brintzinger, J. Wallach, **224**, 103.
- Diboran** s. 2-Bor-6-hydrid.
- Dichte** v. Amalgamen d. Na, Rb, Cs u. Legg. v. Na, Be, Mg, Ca. W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
- v. Antimon-1-Alkali-6-fluoriden u. ähnl. Verbb. W. Lange, K. Askitopoulos, **223**, 369.
- v. *Per*-Chloraten d. Mg, Ca, Sr, Ba u. ihren Ammoniakaten. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
- v. Oxydgemischen nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, H. Kittel, **224**, 225.
- v. Platinphosphiden. W. Biltz, F. Weibke, E. May, K. Meisel, **223**, 129.
- v. Rhodiumsulfiden. R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel, W. Biltz, **225**, 369.
- v. Schmelzen d. Gesteine u. Salze. M. P. Wolarowitsch, A. A. Leontjewa, **225**, 327.
- v. Tellur-4-chlorid. O. Hönigsmid, H. Baudrexler, **223**, 91.
- v. Thallium-1-fluorid. E. Hayek, **225**, 47.
- v. Wismuthalogenid-Ammoniakaten. R. Schwarz, H. Striebich, **223**, 399.
- v. Zinkoxyd-Eisenoxydgemischen; Änderung b. Erhitzen (Ferritbldg.). G. F. Hüttig, H. E. Tschakert, H. Kittel, **223**, 241.
- Diffusionskoeffizient** v. *Iso-poly*-Wolframsäuren u. *Hetero-poly*-Wolframsäuren. G. Jander, H. Banthien, **225**, 162.
- Diorit.** Spez. Vol. d. Schmelze. M. P. Wolarowitsch, A. A. Leontjewa, **225**, 327.
- Dipolmomente** v. Platinkomplexisomeren (Pt^{II}) m. Thioäthern. K. A. Jensen, **225**, 97.
- Dissoziationsdruck** d. Carbonate v. Na u. K. C. Kröger, E. Fingas, **225**, 1.
- v. Eisen-1-carbonat. I. Krustinsons, **225**, 93.
- Druckfiguren** i. Steinsalz, Bleiglanz, Flußspat, Kalkspat usw. G. Tammann, W. Müller, **224**, 194.
- Dysprosium.** Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, **225**, 337.

E

- Einkristalle** v. Wasser; Bldgs.-bedingungen. J. Meyer, W. Pfaff, **224**, 305.
- Eis** s. Wasser (Eis).
- Eis (D_2O).** Smpp. s. Gemische m. H_2O . M. Deželić, **225**, 173.
- s. auch Wasser, schweres.
- Eisen.** Änderung d. Korngröße b. polymorpher Umwandlg. G. Tammann, W. Boehme, **223**, 365.
- Benetzbarkeit durch Sb, Pb, Bi, Ag. G. Tammann, A. Rührenbeck, **223**, 192.
- Einfl. d. Bldg. v. Eisenoxyden a. d. Verschleiß. F. Roll, **224**, 322.

- Eisen.** Legg., bin., m. C; Oberflächenspanng. F. Sauerwald, B. Schmidt, F. Pelka, **223**, 84.
- Legg., bin., m. Tantal; Zustandsdiagramm, Kleingef., Magnetismus. W. Jellinghaus, **223**, 362.
- Eisen-1-carbonat.** Darst., Dissoziationsdrucke, Diss.-wärme. J. Krustinsons, **225**, 93.
- Eisen-oxy-carbonat.** Bldg. b. d. Diss. v. FeCO_3 . J. Krustinsons, **225**, 93.
- Eisen-3-chlorid.** Katalysator f. H_2O_2 -Zerfall. N. Jermolenko, E. Nowikowa, **225**, 333.
- Lichtabs. s. Lsgg.; Einfl. v. CaCl_2 . M. Pestemer, P. Bernstein, **223**, 121.
- Eisen-3-hydroxyd.** Katalysator für H_2O_2 -Zerfall. N. Jermolenko, E. Nowikowa, **225**, 333.
- Eisen-2-Kalium-4-pyrrolat (Fe^{II}).** O. Schmitz-Dumont, St. Pateras, **224**, 62.
- Eisen-3-Lithium-6-fluorid (Fe^{III}).** A. H. Nielsen, **224**, 84.
- Eisenmeteorite.** Gehalt an selt. Erden. I. Noddack, **225**, 337.
- Eisen-2-Natrium-ammoniak-5-cyanid (Fe^{III}).** Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 217.
- Eisen-3-Natrium-ammoniak-5-cyanid (Fe^{II}).** Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 217.
- Eisen-3-Natrium-aquo-5-cyanid (Fe^{II}).** Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 217.
- Eisen-4-Natrium-arsenito-5-cyanid (Fe^{II}).** Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 217.
- Eisen-2-Natrium-nitroso-5-cyanid (Fe^{III}).** Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 217.
- Eisen-3-Natrium-nitrito-5-cyanid (Fe^{III}).** Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 217.
- Eisen-4-Natrium-nitrito-5-cyanid (Fe^{II}).** Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 217.
- Eisenoxyde.** Einfl. ihrer Bldg. a. d. Verschleiß v. Eisen. F. Roll, **224**, 322.
- 2-Eisen-3-oxyd.** Gemisch m. Zinkoxyd; Änderung v. D., Magnetismus, katalyt. Wirkg. usw. b. Ferritbldg. durch Erhitzen. G. F. Hüttig, H. E. Tschakert, H. Kittel, **223**, 241; A. Kutzelnigg, **223**, 251.
- Katalyt. Wirkg. s. Gemische m. CuO nach Vorerhitzg. a. d. N_2O -Zerfall. G. F. Hüttig, Th. Meyer, **224**, 225.
- Magnetismus s. Gemische m. Fe_3O_4 i. Ggw. v. SiO_2 . W. Leitgeb, K. Bockemühl, **225**, 209.
- Oxydgemische m. Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 ; Magnetismus, Farbe, D. nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, H. Kittel, **224**, 230.
- Wasseraufnahme d. Gemische m. MgO , ZnO , Al_2O_3 , BeO nach Vorerhitzung. G. F. Hüttig, S. Cassirer, **224**, 235.
- 3-Eisen-4-oxyd.** Magnetismus d. Gemische m. Fe_2O_3 i. Ggw. v. SiO_2 . W. Leitgeb, K. Bockemühl, **225**, 209.
- Eisenphosphat.** Katalysator f. H_2O_2 -Zerfall. N. Jermolenko, E. Nowikowa, **225**, 333.
- Eisen-4-rhodanid-ion (Fe^{II}).** Dialysenkoeff., Hydratation, elektrostat. Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- Eisen-6-rhodanid-ion (Fe^{III}).** Dialysenkoeff., Hydratation, elektrostat. Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- Eisen-1-sulfat.** Oxydation i. Lsg. durch Sauerstoff unter Druck. G. Agde, F. Schimmel, **225**, 29.
- Eisen-1-Tantal.** Smp. W. Jellinghaus, **223**, 362.
- Elektrolyse v. Nickelchloridlsgg. z. Darst. v. Ni; Einfl. v. H^+ , Temp., Stromdichte.** N. Fedotieff, R. Kinkulsky, **224**, 337.
- Elektronengas.** Raumerfüllung i. Metallen u. Legg. W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
- Elektronenraum v. Metallen, frei u. gebunden.** W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
- Element 61.** Vorkommen i. Meteoriten? I. Noddack, **225**, 337.
- Eosin.** Sorption durch Zinkchromit i. stat. nasc. J. Hampel, **223**, 297.
- Erbium.** Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, **225**, 337.

- Erdalkalimetalle.** Raumerfüllung i. intermet. Verbb. W. Biltz, F. Weibke, 223, 321.
- Erden, seltene.** Häufigkeit in Meteoriten; Isolierung u. Röntgenspektren. I. Noddack, 225, 337.
- Erhitzungslinien** v. Ammonium-*per-chlorat*-gemischen m. Oxyden. G. F. Smith, V. R. Hardy, 223, 1.
- Erstarrungslinie** v. Deuteriumoxyd-Wassergemischen. A. Eucken, K. Schäfer, 225, 319.
- d. Lithium-Magnesiumschmelzen. P. Saldau, F. Schamray, 224, 388.
- d. Phosphor-*1-oxy-3-chlorid*-Schwefel-*2-oxy-2-chlorid*-gemische. G. P. Lutschinsky, A. I. Lichatschewa, 225, 175.
- v. Platin-Phosphorlegg. W. Biltz, F. Weibke, E. May, K. Meisel, 223, 129.
- d. Titan-*4-chlorid*-Brom-gemische. G. P. Lutschinsky, A. I. Lichatschewa, 224, 420.
- Essigsäure.** Dialysengeschw.; Neutralisationsgeschw. b. Dialyse. Á. v. Kiss, R. Urmánczy, 224, 40.
- Europium.** Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, 225, 337.

F

- Farbe** v. Oxydgemischen nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, H. Kittel, 224, 230.
- v. Zinkoxyd-Eisenoxyd-gemischen; Bezz. z. katalyt. Wirkg. u. anderen Eigenschaften. G. F. Hüttig, H. E. Tschakert, H. Kittel, 223, 241.
- Farbstoffe, organische.** Adsorption an hartem u. weichem Nickel. G. Tammann, 223, 222.
- Sorption durch Zinkchromit i. stat. nasc. J. Hampel, 223, 297.
- Farbstoffionen, organische.** Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, A. Schall, 225, 213.
- Feldspat.** Überführung i. Pyrophyllit. R. Schwarz, G. Trageser, 225, 142.
- Feste Stoffe.** Wechselwirkg. v. Oxydgemischen nach Vorerhitzung; katalyt. Wirkg., Phys. Eigenschaft., Wasseraufnahme. G. F. Hüttig u. a., 224, 225.
- Fluoreszenz** v. Zinkoxyd-Eisenoxyd-gemischen nach Vorerhitzung. A. Kutzelnigg, 223, 251.
- Flußspat** s. Calciumfluorid (Flußspat).
- Flußsäure.** Verdünnungswärme; Rk.-wärme m. Ag_2O u. ZnO . A. Pranschke, H. E. Schwiete, 223, 225.
- Formarten** v. 2-Natrium-4borat. H. Menzel u. a., 224, 1.
- Fuchsin.** Sorption durch Zinkchromit i. stat. nasc. J. Hampel, 223, 297.

G

- Gadolinium.** Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, 225, 337.
- Gefrierpunkte** d. Berylliumsulfatlsgg. L. Schreiner, A. Sieverts, 224, 167.
- Per-Germanate.** Konst. R. Schwarz, F. Heinrich, 223, 387.
- Germanium.** Atomgew., Neubest. durch Analyse v. GeBr_4 . O. Hönigschmid, K. Wintersberger, F. Wittner, 225, 81.
- Germanium-4-bromid.** Reindarst. a. Metall z. Atomgew.-best. v. Ge. O. Hönigschmid, K. Wintersberger, F. Wittner, 225, 81.
- Gleichgewicht, heterogenes,** d. Diss. v. Eisen-*1-carbonat*. J. Krustinsons, 225, 93.
- d. Erstarrung v. Lithium-Magnesiumschmelzen. P. Saldau, F. Schamray, 224, 388.
- d. Erstarrung v. Palladium-Schwefel-legg. F. Weibke, J. Laar, K. Meisel, 224, 49.
- d. Erstarrung v. POCl_3 - SO_2Cl_2 -gemischen. G. P. Lutschinsky, A. I. Lichatschewa, 225, 175.
- d. Erstarrung v. TiCl_4 -Br-gemischen. G. P. Lutschinsky, A. I. Lichatschewa, 224, 420.
- d. Hydrate v. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. H. Menzel u. a., 224, 1.
- d. Lösl. v. Berylliumsulfat i. H_2O u. verd. H_2SO_4 . L. Schreiner, A. Sieverts, 224, 167.

- Gleichgewicht, heterogenes**, d. Lösl. i. Syst. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--HNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ sowie i. d. tern. Systst. A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, **225**, 305.
- d. Lösl. i. d. Systst.: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, **223**, 277.
- d. Lösl. i. Syst. $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$. R. Nacken, R. Mosebach, **225**, 289.
- d. Lösl. i. Syst. $\text{CaO--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$. R. Nacken, R. Mosebach, **223**, 161.
- d. Lösl. i. Syst.: $\text{NaCl--HCl--H}_2\text{O}$. R. Fricke, F. Brümmer, **223**, 397.
- d. Platin-Phosphorlegg. m. Schmelzen. W. Biltz, F. Weibke, E. May, K. Meisel, **223**, 129.
- d. Rk. $2\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9 + \text{K}_2\text{CO}_3$. C. Kröger, E. Fingas, **223**, 257.
- d. Rk.: $2\text{Se}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SeO}_2 + 3\text{Se} + 4\text{HCl}$; Einfl. d. Temp. u. Verdünnung. F. Ullrich, H. Ditz, **224**, 213.
- d. Schmelzens u. Siedens v. $\text{PbCl}_2\text{--HgCl}_2$ -gemischen. M. van Driel, **223**, 318.
- i. Syst. $\text{K}_2\text{O--SiO}_2\text{--CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, **225**, 1.
- i. d. Systst. $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2\text{--CO}_2$ u. $\text{Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--CO}_2$; CO_2 -drucke. C. Kröger, E. Fingas, **224**, 289.
- i. Syst. $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2\text{--CO}_2$; CO_2 -drucke über Silikatgemischen. C. Kröger, E. Fingas, **225**, 1.
- i. Syst. Rhodium-Schwefel. R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel, W. Biltz, **225**, 369.
- d. Wasserabgabe v. Aluminiumsilikat-Hydrat (Ton). O. Koerner, K. Pukall, H. Salmang, **225**, 69.
- Gleichgewicht, homogenes**, i. *Poly-Thionatlsgg.* A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.

H

- Harnstoff**. Einfl. a. d. Rk.-geschw. zw. Thiosulfat u. Monobromacetat. Á. v. Kiss, I. Bossányi, **224**, 33.
- Hexachloräthan**. Dampfdruck. P. J. v. d. Lee, **223**, 213.
- Uwpp. E. H. Wiebenga, **225**, 38.
- Holmium**. Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, **225**, 337.
- Hydratation** v. Ionen; Best. a. d. Dialysenkoeff. H. Brintzinger, **225**, 221.
- v. Ionen als Funktion ihres elektrost. Potentials. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, H. Osswald, **223**, 101.
- v. Rhodano-Metallionen; Bezz. z. elektrost. Pot. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- Hydrogel** v. Eisenverbb.; Katalysatoren d. H_2O_2 -zerfalls. N. Jermolenko, E. Nowikowa, **225**, 333.
- Hydrolyse** v. 2-Bor-6-hydrid-2-Kalium. A. Stock, W. Sütterlin, F. Kurzen, **225**, 225.
- Hydroskopicität** v. Oxydgemischen nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, S. Cassirer, **224**, 235.

I, J

- Impfwirkung** b. Kristallisation v. Schmelzen; Einfl. d. Art d. Keime. C. Weygand, **224**, 265.
- Indol**. Komplexverbb. m. 2-wertig. Metallen. O. Schmitz-Dumont, St. Pateras, **224**, 62.
- Ionengewicht** v. Arsenatokomplexen m. Kobaltamminen (Co^{III}) als Zentralion. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 365.
- v. Eisencyanidkomplexen (Prussi- u. Prusso-verbb.). H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 217.
- v. Farbstoffionen, ber. a. Dialysenkoeff. H. Brintzinger, A. Schall, **225**, 213.
- v. Kobaltamminen (Co^{III}). H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 312.
- v. Kupfersalz-Ammoniakaten. H. Brintzinger, H. Osswald, **223**, 393.
- Ionenhydratation**, beurteilt nach Dialysenkoeff. H. Brintzinger, **225**, 221.
- Ionenradius**. Berechnung. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, H. Osswald, **223**, 101.
- v. Rhodano-Metallionen. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- Ionenraum** v. Metallen i. intermet. Verbb. W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.

- Isomerie v. Platinkomplexen (Pt^{II}) m. org. Sulfiden. I. Lifschitz, W. Froentjes, 224, 173.
 — v. Platinkomplexen (Pt^{II}) m. Thioäthern. K. A. Jensen, 225, 97, 115.
 Isothermen d. Dampfdrucks v. Rhodiumsulfiden. R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel, W. Biltz, 225, 369.
 — d. Lösl. i. d. Systst. aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, 223, 277.
 Isotope d. selt. Erden; Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, 225, 337.

K

- Kaliophilit. Bezz. z. d. Ultramarinen. E. Gruner, 224, 351.
Pseudo-Kaliophilit. Silicatanteil d. Ultramarine. E. Gruner, 224, 351.
 Kalium. Zähigkeit. K. Gering, F. Sauerwald, 223, 204.
 Kaliumamalgam. Einw. a. B_2H_6 . A. Stock, W. Sütterlin, F. Kurzen, 225, 225.
 2-Kalium-1-(4borat). Spez. Vol. d. Schmelze b. versch. Tempp. M. P. Wolowitsch, A. A. Leontjewa, 225, 327.
 Kalium-hypo-borat s. 2-Bor-4-hydrid-2-hydroxyd-2-Kalium.
 Kalium-meta-borat. Bldg. b. Hydrolyse v. $(\text{B}_2\text{H}_6)\text{K}_2$. A. Stock, W. Sütterlin, F. Kurzen, 225, 225.
 — Röntgenogramm. E. Schwarz v. Bergkamp, 225, 254.
 Kaliumbromat. Rk. m. Cr_2O_3 . R. Lydén, 223, 28.
 Kaliumcarbonat. Einw. a. $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$; Gleichgew., het., d. Rk. $\text{K}_2\text{Si}_4\text{H}_9 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, 223, 257.
 — Rk. m. K_2SiO_3 ; Gleichgew. i. Syst. $\text{K}_2\text{O--SiO}_2\text{--CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, 225, 1.
 Kaliumhydroxyd. Einw. a. Ultramarinblau. K. Leschewski, E. Podschus, 225, 42.
 Kalium-per-manganat. Einw. a. Ag_2O u. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i. Lsg. F. Jirsa, 225, 302.
 Kaliumnitrat. Änderung d. Korngröße b. polymorpher Umwandlung. G. Tammann, W. Boehme, 223, 365.
 — Lösl.-gleichgew. i. d. Systst.: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, 223, 277.
 2-Kalium-1-oxyd. Gleichgew., het., i. Syst. $\text{K}_2\text{O--SiO}_2\text{--CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, 225, 1.
 2-Kalium-4-oxyd. Darst., Magnetismus. W. Klemm, H. Sodomann, 225, 273.
 Kaliumsalze. Einfl. a. d. Rk.-geschw. d. Verseifung v. Acetylglukolsäure. A. v. Kiss, R. Kukai, 223, 149.
 2-Kalium-1-(2silikat). Verh. gegen CO_2 ; Gleichgew. het. d. Rk. $2 \text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9 + \text{K}_2\text{CO}_3$; Bldgs.-wärme. C. Kröger, E. Fingas, 223, 257.
 2-Kalium-1-(4silikat). Verh. geg. K_2CO_3 ; Gleichgew., het., d. Rk. $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2$; Bldgs.-wärme. C. Kröger, E. Fingas, 223, 257.
 Kalium-meta-silikat. Spez. Vol. d. Schmelze b. versch. Tempp. M. P. Wolowitsch, A. A. Leontjewa, 225, 327.
 — Gleichgew., het., i. Syst. $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$; Bldgs.-wärme. C. Kröger, E. Fingas, 223, 257.
 — Rk. m. K_2CO_3 ; Gleichgew. i. Syst. $\text{K}_2\text{O--SiO}_2\text{--CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, 225, 1.
 2-Kalium-1-sulfid. Magnetismus. W. Klemm, H. Sodomann, 225, 273.
 2-Kalium-2-sulfid. Magnetismus. W. Klemm, H. Sodomann, 225, 273.
 2-Kalium-3-sulfid. Magnetismus. W. Klemm, H. Sodomann, 225, 273.
 2-Kalium-4-sulfid. Magnetismus. W. Klemm, H. Sodomann, 225, 273.
 2-Kalium-5-sulfid. Magnetismus. W. Klemm, H. Sodomann, 225, 273.
 Kalium-Hydro-sulfit (KHSO_3). Rk. m. Schwefelwasserstoff i. Lsg.; Bldg. v. Poly-Thionaten usw.; Rk.mechanismus. J. Janickis, 225, 177.
 2-Kalium-2thionat. Bldgs.- u. Lsgs.-wärme. H. Zeumer, W. A. Roth, 224, 253.
 Kalium-3thionat. Zerfall i. Lsg. b. versch. pH; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, 224, 399.

- Kalium-4thionat.** Zerfall i. Lsg. b. versch. pH; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- Kalium-5thionat.** Zerfall i. Lsg. b. versch. pH; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- Kalium-6thionat.** Zerfall i. Lsg. b. versch. pH; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- Kaliumthiosulfat.** Bldg. u. weitere Umsetzg. b. Einw. v. H_2S a. KHSO_3 . J. Janickis, **225**, 177.
- Kalium-per-titanat-2-Hydrat** $\text{K}_4\text{TiO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Konst. R. Schwarz, F. Heinrich, **223**, 387.
- Kalium-per-uranate.** Konst. R. Schwarz, F. Heinrich, **223**, 387.
- Kalkspat** s. Calciumcarbonat (Kalkspat).
- Kationen.** Hydratation als Funktion d. elektrostat. Potentials. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, H. Osswald, **223**, 101.
- Katalyse** d. Methanolzerfalls durch Zinkoxyd; Bezz. zw. Katalyse, Lumineszenz, Kristalliten- u. Korngröße (Oberfläche). A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, **223**, 49.
- d. Oxydation v. CO i. ammoniak. Cu^{II} -Lsg. H. Möller, **224**, 113, 130.
- d. Rohrzuckerinversion. N. A. Yajnik, D. N. Goyle, M. L. Wadhera, **225**, 24.
- d. 2-Stickstoff-1-oxyd-zerfalls durch $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ -gemische; Einfl. d. Vorerhitzung; Bezz. z. anderen Eigenschaften. G. F. Hüttig, H. E. Tschakert, H. Kittel, **223**, 241.
- d. 2-Stickstoff-1-oxyd-zerfalls durch $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ - u. $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ -gemische nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, Th. Meyer, **224**, 225.
- d. Umwandlg. v. Parawasserstoff durch Ni; Bez. z. Pyrophorität des Ni. G. Tammann, **224**, 25.
- d. Wasserstoff-per-oxydzerfalls durch Eisensalze. N. Jermolenko, E. Nowikowa, **225**, 333.
- Kationenkomplexe** m. Schwermetallverbb. als Neutralteil. E. Hayek, **223**, 382.
- Kleingefüge** v. Eisen-Tantallegg. W. Jellinghaus, **223**, 362.
- v. Elektrolytnickel. N. Fedotieff, R. Kinkulsky, **224**, 237.
- v. Lithium-Magnesiumlegg. P. Saldaу, F. Schamray, **224**, 388.
- v. Palladium-Schwefel-legg. F. Weibke, J. Laar, K. Meisel, **224**, 49.
- v. Platin-Phosphorlegg. W. Biltz, F. Weibke, E. May, K. Meisel, **223**, 129.
- Kobalt.** Nachw. neben viel Eisen- m. Rhodan i. Ggw. v. Aceton. H. Ditz, R. Hellebrandt, **225**, 73.
- Kobaltammine** (Co^{III}). 2-Äthylendiamin-2-chloro-Kobalt-borfluorid. G. Spacu, L. Dima, **223**, 185.
- 2-Äthylendiamin-2-Nitro-Kobalt-borfluorid. G. Spacu, L. Dima, **223**, 185.
- 3-Äthylendiamin-Kobaltion; Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **224**, 280.
- 3-Äthylendiamin-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Arsenatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 365.
- 3-Äthylendiamin-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Phosphatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 33.
- 3-Äthylendiamin-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Sulfato- u. Oxalatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, **224**, 283.
- 2-Ammoniak-6-Indylo-2-Amino-2-Kobalt-2-Kalium. O. Schmitz-Dumont, St. Pateras, **224**, 62.
- 4-Ammoniak-1-Aquo-1-Hydroxo-Kobalt-2-meta-vanadat. E. Neusser, **223**, 417.
- 4-Ammoniak-2-Aquo-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Arsenatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 365.
- 4-Ammoniak-2-Aquo-Kobaltion; Ionengew., Dialysenkoeff. H. Brintzinger, H. Osswald, **224**, 280.
- 4-Ammoniak-2-Fluoro-Kobaltion; Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **224**, 280.

- Kobaltammine (Co^{III}).** 4-Ammoniak-2-Fluoro-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Arsenatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 365.
- 4-Ammoniak-2-Fluoro-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Phosphatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 33.
- 4-Ammoniak-2-Fluoro-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Sulfato- u. Oxalatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 224, 283.
- 4-Ammoniak-1-Oxalato-Kobalt-1-*meta*-vanadat. E. Neusser, 223, 417.
- 4-Ammoniak-1-Sulfato-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Arsenatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 365.
- 4-Ammoniak-1-Sulfato-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Phosphatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 33.
- 4-Ammoniak-1-Sulfito-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Sulfato- u. Oxalatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 224, 283.
- 4-Ammoniak-1-Thiosulfato-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Phosphatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 33.
- 4-Ammoniak-1-Thiosulfato-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Sulfato- u. Oxalatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 224, 283.
- 4-Ammoniak-1-Thiosulfato-Kobaltion; Ionengew., Dialysenkoeff. H. Brintzinger, H. Osswald, 224, 280.
- 5-Ammoniak-1-Aquo-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Arsenatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 365.
- 5-Ammoniak-1-Aquo-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Phosphatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 33.
- 5-Ammoniak-1-Aquo-Kobalt-3-*meta*-vanadat. E. Neusser, 223, 417.
- 5-Ammoniak-1-Chloro-Kobalt-2-chlorid. F. J. Garrick, 224, 27.
- 5-Ammoniak-1-Chloro-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Arsenatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 365.
- 5-Ammoniak-1-Chloro-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Phosphatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 33.
- 5-Ammoniak-1-Chloro-Kobalt-2-*meta*-vanadat. E. Neusser, 223, 417.
- 5-Ammoniak-1-Nitrato-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Arsenatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 365.
- 5-Ammoniak-1-Nitrato-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Phosphatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 33.
- 5-Ammoniak-1-Nitrato-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Sulfato- u. Oxalatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 224, 283.
- 5-Ammoniak-1-Nitro-Kobalt-2-*meta*-vanadat. E. Neusser, 223, 417.
- 5-Ammoniak-1-Rhodanato-Kobalt-2-*meta*-vanadat. E. Neusser, 223, 417.
- 6-Ammoniak-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Arsenatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 365.
- 6-Ammoniak-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Phosphatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 33.
- 6-Ammoniak-Kobalt-3-*meta*-vanadat. E. Neusser, 223, 417.
- Arsenatoanionen m. kompl. Kobaltamminkationen als Zentralion. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 365.
- Dialysenkoeff., Ionengew.; Bldg. zweischaliger Komplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 312.
- Ionengew. u. Dialysenkoeff. v. Sulfato- u. Oxalatoverbb. m. kompl. Kobaltamminkationen als Zentralion. H. Brintzinger, H. Osswald, 224, 283.
- Sulfato- u. Oxalato-Anionen mit kompl. Kobaltkationen als Zentralion. H. Brintzinger, H. Osswald, 223, 253.
- als Zentralionen komplexer Arsenatoverbb. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 365.
- als Zentralionen komplexer Phosphatoverbb. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 33.
- Kobaltammine, mehrkernige.** 10-Ammoniak-*per-Oxo*-2-Kobaltion; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Arsenatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, 225, 365.

- Kobaltammine, mehrkernige.** *10-Ammoniak-per-Oxo-2-Kobaltion*; Dialysenkoeff. u. Ionengew. s. Phosphatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 33.
- *10-Ammoniak-per-Oxo-2-Kobaltionen*; Dialysenkoeff., Ionengew. s. Sulfato- u. Oxalatokomplexe. H. Brintzinger, H. Osswald, **224**, 283.
- Kobalt-2-borofluorid-4-Pyridin-2-Hydrat.** G. Spacu, L. Dima, **223**, 185.
- Kobalt-2-chlorid.** Rk. m. Talk (Magnesium-Hydro-silikat) b. Erhitzen. E. Thilo, **225**, 49.
- Kobalt-Kalium-indolat.** O. Schmitz-Dumont, St. Pateras, **224**, 62.
- Kobalt-1-Piperazinium-4-chlorid.** J. V. Dubský, **223**, 197.
- Kobalt-2-Piperazino-diäthylenammonium-6-chlorid.** J. V. Dubský, **223**, 197.
- Kobalt-4-rhodanid-ion (Co^{II}).** Dialysenkoeff., Hydratation, elektrostat. Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- Kobalt-1-sulfid.** Darst., Dampfdruck s. Gemische m. CoS_2 ; Röntgenogramm. O. Hülsmann, W. Biltz, K. Meisel, **224**, 73.
- Magnetismus i. reinen Zustand u. i. Mischung m. CoS_2 . H. Haraldsen, **224**, 85.
- Kobalt-2-sulfid.** Darst.; Dampfdruck s. Gemische m. S od. CoS ; Röntgenogramm. O. Hülsmann, W. Biltz, K. Meisel, **224**, 73.
- Magnetismus, Konst. H. Haraldsen, W. Klemm, **223**, 409.
- Magnetismus i. reinem Zustand u. im Gemisch m. CoS . H. Haraldsen, **224**, 85.
- 2-Kobalt-3-sulfid.** Nichtexistenz b. hoher Temp. O. Hülsmann, W. Biltz, K. Meisel, **224**, 73.
- 3-Kobalt-4-sulfid.** Nichtexistenz b. hoher Temp. O. Hülsmann, W. Biltz, K. Meisel, **224**, 73.
- Kohlen-1-oxyd.** Einw. a. ammoniak. Cu^{II} -lsgg. (ohne od. mit Cu-metall); Oxydation zu CO_2 . H. Möller, **224**, 113, 130.
- Einw. a. Kupfersalzlsgg. (Cu^{II} u. Cu^{I}), auch in Ggw. v. Sauerstoff u. Cu. H. Möller, K. Leschewski, **224**, 153.
- Kohlen-2-oxyd.** Adsorption an Zinkoxyd. A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, **223**, 49.
- Best. d. Gehaltes d. Luft. Y. Kauko, J. Carlberg, V. Mantere, **223**, 33.
- Einw. a. Calciumphosphate unter Druck. W. Fischer, K. Brünger, **223**, 422.
- Einw. a. $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ u. $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$: Gleichgew., het., d. Rk. $2\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$. C. Kröger, E. Fingas, **223**, 257.
- Einw. a. Natriumsilikate; Gleichgew. i. Syst. $\text{CO}_2\text{--Na}_2\text{O--SiO}_2$ u. $\text{CO}_2\text{--K}_2\text{O--SiO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, **225**, 1.
- Gleichgewichtsdruck i. Systst. $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2\text{--CO}_2$ u. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, **224**, 289.
- Kohlenstoff (Diamant).** Spaltbarkeit. G. Tammann, W. Müller, **224**, 194.
- 2-Kohlenstoff-6-chlorid.** Uwpp. E. H. Wiebenga, **225**, 38.
- s. auch Hexachloräthan.
- Kohlenstoffverbindungen.** Plastisches Verhalten. G. Tammann, W. Müller, **224**, 194.
- Komplexverbindungen v. Kobaltamminen (Co^{III}) m. Arsensäure.** H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 365.
- v. Kobaltamminen (Co^{III}) m. Phosphorsäure. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 33.
- m. kompl. Anion, dessen Zentralion ein Co^{III} -ammin ist. H. Brintzinger, H. Osswald, **223**, 253.
- v. Oxalsäure m. 2-, 3-, 4-wertig. Metallen, Dialysenkoeff. u. Anionengewichte. H. Brintzinger, W. Eckardt, **224**, 93.
- v. Platinsalzen (Pt^{II}) m. Thioäthern; Darst., Mol.-Gew., Dipolmoment, Smpp., Leitverm., Konst. K. A. Jensen, **225**, 97, 115.
- v. Pyrrol u. Indol m. 2- u. 3-wertigen Metallen. O. Schmitz-Dumont, St. Pateras, **224**, 62.
- m. Schwermetallverbb. im Kation. E. Hayek, **223**, 382.
- Komplexverbindungen, zweischalige.** Theorie des Aufbaues. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 312.
- Kongorot.** Sorption durch Zinkchromit i. stat. nasc. J. Hampel, **223**, 297.

- Konstitution** v. 2-Bor-6-hydrid u. Derivaten. E. Wiberg, 225, 262.
 — v. *Per*-Oxyden u. *Per*-Salzen. R. Schwarz, F. Heinrich, 223, 387.
 — v. Platinkomplexen (Pt^{II}) m. org. Sulfiden. I. Lifschitz, W. Froentjes, 224, 173.
 — v. Platinkomplexen m. Thioäthern. K. A. Jensen, 225, 97, 115.
 — d. 2-Sulfide v. Mn, Ni, Co. H. Haraldsen, W. Klemm, 223, 409.
 — d. Ultramarine. E. Gruner, J. Förster, 224, 369.
Korngröße v. Kristalliten; Änderung b. polymorphen Umwandlungen. G. Tammann, W. Boehme, 223, 365.
 — v. Zinkoxyd; Bez. z. katalyt. Wrkg. A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, 223, 49.
Kristalle v. Natriumchlorid, Bleisulfid, CaCO_3 usw. — Übergang v. Sprödigkeit zur Verformbarkeit. G. Tammann, W. Müller, 224, 194.
Kristallform v. Antimon-*I*-Alkali-6-fluoriden u. dergl. W. Lange, K. Askitopoulos, 223, 369.
Kristallgitter v. Kupfer-*I*-oxyd. M. Straumanis, A. Cirulis, 224, 107.
 — v. Ultramarin, Verh. b. Abbau d. Schwefels. E. Gruner, J. Förster, 224, 369.
Kristallisation v. Eis a. unterkühltem Wasser; Entfernung v. Kristallisationskeimen. J. Meyer, W. Pfaff, 224, 305.
 — v. Schmelzen bei Einw. v. Keimen; Bez. zw. Natur d. Keims u. Kristallform. C. Weygand, 224, 265.
Kristallitgröße v. Zinkoxyd; Bez. z. katalyt. Wirkg. A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, 223, 49.
Kristallkeime. Einfl. ihrer Eigenschaften a. d. Natur d. aus Schmelzen entstehenden Kristalle. C. Weygand, 224, 265.
 — Einfl. a. d. Unterkühlung d. Wassers; Entfernung durch Filtration u. Destillation. J. Meyer, W. Pfaff, 224, 305.
Kupfer. Benetzbarkeit durch Sn, Pb, Bi. G. Tammann, A. Rührenbeck, 223, 192.
 — Best. u. Nachw. durch Reineckesalz auch i. Ggw. v. anderen Metallen. C. Mahr, 225, 386.
 — Einfl. a. d. Oxydation v. Kohlen-*I*-oxyd durch Cu^{II} -lsgg.; Einw. a. Cu^{II} -lsgg. H. Möller, 224, 130.
 — Einfl. a. d. Rkk. zw. Kohlen-*I*-oxyd u. Kupfersalzlsgg. H. Möller, K. Leschewski, 224, 153.
 — Verh. b. Aufschluß m. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$; Trenng. v. Sn, Sb, As. R. Höltje, W. Kahmen, 223, 234.
Kupfer-2-acetat. Ionengew. d. Ammoniak-Komplexes. H. Brintzinger, H. Osswald, 223, 393.
 — Verh. d. ammoniak. Lsg. geg. CO; Reduktion. H. Möller, 224, 113, 130.
Kupfer-*I*-carbonat. Verh. d. ammoniak. Lsg. geg. CO; Reduktion. H. Möller, 224, 113, 130.
Kupfer-*I*-chlorid. Lichtabs. s. Lsgg.; Einfl. v. CaCl_2 . M. Pestemer, P. Bernstein, 223, 121.
 — Verh. geg. CO i. saurer u. alk. Lsg. H. Möller, K. Leschewski, 224, 153.
Kupfer-2-chlorid. Ionengew. d. Ammoniakkomplexes. H. Brintzinger, H. Osswald, 223, 393.
 — Lichtabs. s. Lsgg.; Einfl. v. CaCl_2 . M. Pestemer, P. Bernstein, 223, 121.
 — Verh. d. ammoniak. Lsg. zu CO; Reduktion. H. Möller, 224, 113, 130.
 — Verh. gegen $\text{CO}(\text{CO} + \text{O}_2)$ i. saurer u. ammoniak. Lsg. H. Möller, K. Leschewski, 224, 153.
Kupfer-2-hydroxyd. Verh. d. ammoniak. Lsg. gegen CO; Redukt. zu CuOH . H. Möller, 224, 113, 130.
Kupferion (Cu^+). Einfl. a. d. Oxydation v. CO durch Cu^+ . H. Möller, 224, 113, 130.
 — Zerfall i. Cu u. Cu^+ . H. Möller, 224, 130.
Kupferion (Cu^+). Einw. a. CO; Redukt. zu Cu^+ . H. Möller, 224, 113, 130.
Kupfermembran. Herst., Durchlässigkeit, Verh. i. galv. Elementen. N. V. Kultascheff, F. A. Santalow, 223, 177.
Kupfer-2-nitrat. Ionengew. d. Ammoniak-Komplexes. H. Brintzinger, H. Osswald, 223, 393.
 — Verh. d. ammoniak. Lsg. zu CO; Reduktion. H. Möller, 224, 113, 130.

- Kupfer-1-oxyd.** Gemische m. Fe_2O_3 u. Cr_2O_3 ; Katalysatoren d. N_2O -zerfalls. G. F. Hüttig, Th. Meyer, **224**, 225.
- Kupfer-1-oxyd, gelb.** Darst., Formel, Röntgenogramm, Gitterkonstante. M. Straumanis, A. Cirulis, **224**, 107.
- 3-Kupfer-2-phosphat.** Ionengew. d. Ammoniak-Komplexes. H. Brintzinger, H. Osswald, **223**, 393.
- Kupfer-2-rhodanid,** Ionengew. d. Ammoniakkomplexes. H. Brintzinger, H. Osswald, **223**, 393.
- Kupfer-2-rhodanid-ion (Cu^1).** Dialysenkoeff., Hydratation, elektrostat. Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- Kupfer-1-selenat.** Ionengew. d. Ammoniak-Komplexes. H. Brintzinger, H. Osswald, **223**, 393.
- Kupfer-1-sulfat.** Ionengew. d. Ammoniak-Komplexes. H. Brintzinger, H. Osswald, **223**, 393.
- Verh. d. ammoniak. Lsg. zu CO; Reduktion. H. Möller, **224**, 113, 130.
- Verh. geg. CO in ammoniak. Lsg. i. Ggw. v. Cu. H. Möller, K. Leschewski, **224**, 153.
- Kupfer-1-sulfid.** Lösl. i. Poly-Sulfidlsgg.; Trenng. v. Sn, Sb, As. R. Höltje, W. Kahmen, **223**, 234.

I

- Lanthan.** Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, **225**, 337.
- Legierungen, binäre,** v. Eisen u. Kohlenstoff; Oberflächenspanng. F. Sauerwald, B. Schmidt, F. Pelka, **223**, 84.
- v. Eisen m. Tantal; Zustandsdiagramm, Kleingef., Magnetismus. W. Jellinghaus, **223**, 362.
- v. Lithium m. Magnesium; Erstarrungsdiagramm, Kleingef. P. Saldau, F. Schamray, **224**, 388.
- v. Palladium u. Schwefel; Erstarrungslinie, Kleingef., Röntgenogramm. F. Weibke, J. Laar, K. Meisel, **224**, 49.
- v. Platin u. Phosphor; Schmelzdiagr., Kleingef., Röntgenogramm. W. Biltz, F. Weibke, E. May, K. Meisel, **223**, 129.
- v. Quecksilber u. Kupfer; Zähigkeit. K. Gering, F. Sauerwald, **223**, 204.
- v. Quecksilber m. Na, Rb, Cs u. v. Be, Mg, Ca m. Cu, Ag, Au, Pb. W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
- Raumverhältnisse d. Kompp. u. besonderer Zustand d. Metalle in gewissen Legg. W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
- Leitvermögen, elektrisches,** v. Nickelchloridlsgg. N. Fedotieff, R. Kinkulsky, **224**, 337.
- v. Platinkomplexen m. Thioäthern i. Methylalkohol. K. A. Jensen, **225**, 115.
- Lichtabsorption** v. Cu^+ , Cu^{++} , Fe^{+++} , Ru^{+++} , Sm^{+++} -lsgg., allein u. i. Ggw. v. CaCl_2 . M. Pestemer, P. Bernstein, **223**, 121.
- v. Titan-4-chlorid-Phenollsgg. G. P. Lutschinsky, E. S. Altmann, **225**, 321.
- Lithium.** Legg., bin., m. Magnesium; Erstarrungsdiagramm, Kleingef. P. Saldau, F. Schamray, **224**, 388.
- Lithium-meta-aluminat.** Bldg. a. $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$; Gleichgew. i. Syst. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2$; Bldgs.-wärme. C. Kröger, E. Fingas, **224**, 289.
- 3-Lithium-1-ortho-aluminat.** Gleichgew. i. Syst. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, **224**, 289.
- Lithium-alumosilikat.** Bldg. a. Ultramarinblau. K. Leschewski, E. Podschus, **225**, 42.
- Lithiumcarbonat.** Einw. a. SiO_2 , Li-silikate u. Al_2O_3 ; Gleichgew. i. Syst. $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$. C. Kröger, E. Fingas, **224**, 289.
- Lithiumhydroxyd.** Einw. a. Ultramarinblau. K. Leschewski, E. Podschus, **225**, 43.
- Lithium-2-Magnesium.** Smp., Smpp. d. Gemische m. d. Kompp. P. Saldau, F. Schamray, **224**, 388.

- Lithiumoxyd.** Gleichgew., het., i. Syst. $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ u. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, **224**, 289.
- 2-Lithium-2silikat** ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Einw. a. Li_2CO_3 ; CO_2 -drucke; Bldgs.-wärme. C. Kröger, E. Fingas, **224**, 289.
- 2-Lithium-5silikat** ($\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$). C. Kröger, E. Fingas, **224**, 289.
- 2-Lithium-meta-silikat.** Gleichgew., het., i. Syst. $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$; Bldgs.-wärme. C. Kröger, E. Fingas, **224**, 289.
- Löslichkeit** v. Antimon-1-Alkali-6-fluoriden u. ähnl. Verbb. W. Lange, K. Askitopoulos, **223**, 369.
- v. Natriumchlorid i. HCl-lsgg. R. Fricke, F. Brümmer, **223**, 397.
- d. Nitrate v. Al u. Na i. H_2O u. HNO_3 -lsgg. A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, **225**, 305.
- v. Selen i. konz. HCl b. Ggw. v. SeO_2 ; Einfl. v. Temp. u. Verdünnng. F. Ullrich, H. Ditz, **224**, 213.
- v. Strontiumnitrat i. fl. NH_3 . M. A. Portnow, A. M. Schurawlew, **223**, 45.
- Löslichkeitsgleichgewicht** v. Calciumsilikaten. R. Nacken, R. Mosebach, **225**, 285.
- i. Syst. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{HNO}_3-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$. A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, **225**, 305.
- i. d. Systst. aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{KNO}_3-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$. A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, **223**, 277.
- i. Systst.: $\text{BeSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{BeSO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. L. Schreiner, A. Sieverts, **224**, 167.
- i. Syst. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. R. Nacken, R. Mosebach, **225**, 289.
- i. Syst. $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. R. Nacken, R. Mosebach, **223**, 161.
- Lösungswärme** s. Wärmetönung d. Lsg.
- Luft.** Best. ihres CO_2 -gehaltes. Y. Kauko, J. Carlberg, V. Mantere, **223**, 33.
- Luminescenz** v. Zinkoxyd versch. Herstellungsart; Bezz. z. katalyt. Wirkg. A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, **223**, 49.

M

- Magnesium.** Legg., bin., m. Lithium; Erstarrungsdiagramme, Kleingef. P. Saldaу, F. Schamray, **224**, 388.
- Nachw. m. p-Nitrobenzol-azo-resorcin i. Ggw. v. anderen Ionen. L. Newell, N. R. Pike, J. B. Ficklen, **225**, 281.
- Verbb. m. Ag; D. W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
- Zerrieselnde Verbb. m. Pb, Sn, Tl, Cd, Bi, Sb. G. Tammann, Ad. Rühenbeck, **223**, 288.
- Magnesiumcarbonat.** Rkk. m. festem Ammonium-per-chlorat. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
- Magnesium-per-chlorat.** Darst., D., Lösl. i. NH_3 , Ammoniakate. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
- Darst. a. $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{MgCO}_3$. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
- Magnesium-per-chlorat-2-Ammoniak.** G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
- Magnesium-per-chlorat-6-Ammoniak.** Dampfdruck, D. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
- Magnesiumchlorid.** Rk. m. Talk (Magnesium-Hydro-silikat) b. Erhitzen. E. Thilo, **225**, 49.
- Magnesium-1-oxyd.** Lsgs.-wärme i. Salpetersäure. A. Pranschke, H. E. Schwiete, **223**, 225.
- Wasseraufnahme d. Gemische m. Fe_2O_3 nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, S. Cassirer, **224**, 235.
- Rk. m. Talk (Magnesium-Hydro-silikat) b. Erhitzen. E. Thilo, **225**, 49.
- Magnesium-meta-silikat.** Bldg. b. Glühen v. Talk. E. Thilo, **225**, 49.
- 3-Magnesium-2-Hydro-4-meta-silikat (Talk).** Verh. b. Erhitzen allein od. m. MgO , MgCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 ; Natur d. Umwandlungsprodd. E. Thilo, **225**, 49.
- Magnetismus** v. 2-Bor-6-hydrid-2-Kalium u. dergl. L. Klemm, W. Klemm, **225**, 258.

- Magnetismus** v. Chromsulfid, -selenid, -tellurid (Cr^{II}). H. Haraldsen, E. Kowalski, **224**, 329.
- v. Eisenoxydgemischen i. Ggw. v. SiO_2 . W. Leitgeb, K. Bockemühl, **225**, 209.
- v. Kalium-*poly*-oxyden u. -*poly*-sulfiden. W. Klemm, H. Sodomann, **225**, 273.
- v. Kobaltsulfiden u. ihren Gemischen. H. Haraldsen, **224**, 85.
- v. Oxydgemischen nach Vorerhitzung. G. F. Hüttig, H. Kittel, **224**, 230.
- d. Sulfide v. Mn, Ni, Co. H. Haraldsen, W. Klemm, **223**, 409.
- v. Zinkoxyd-Eisenoxyd-gemischen; Änderung b. Erhitzen (Ferritbldg.); Bezz. z. anderen Eigenschaften. G. F. Hüttig, H. E. Tschakert, H. Kittel, **223**, 241.
- Per-Manganat**. Einw. a. AgNO_3 - u. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -lsgg. F. Jirsa, **225**, 302.
- Mangan-2-borofluorid-3-Äthylendiamin**. G. Spacu, L. Dima, **223**, 185.
- Mangan-2-borofluorid-2-Pyridin**. G. Spacu, L. Dima, **223**, 185.
- Mangan-2-chlorid**. Rk. m. Talk (Magnesium-*Hydro-silicat*) b. Erhitzen. E. Thilo, **225**, 49.
- Mangan-4-rhodanid-ion (Mn^{II})**. Dialysenkoeff., Hydratation, elektrostat. Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- Mangan-2-sulfid**. Magnetismus, Konst. H. Haraldsen, W. Klemm, **223**, 409.
- Maßanalyse**. Best. v. Wasserstoff-*per*-oxyd, Nitrit u. *Per*-Nitrit nebeneinander. K. Gleu, R. Hubold, **223**, 305.
- 2-Natrium-4-borat-10-Hydrat als Urtitersubst.; Darst. H. Menzel, **224**, 1.
- Maßanalyse, potentiometrische**. Anwdg. z. Best. d. Zusammensetzg. gelöster Verbb. G. Spacu, C. Drăgulescu, **224**, 273.
- v. Molybdaten u. Wolframaten. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **224**, 97.
- Membran** aus Kupfer od. Silber; Herst., Durchlässigkeit. N. V. Kultascheff, F. A. Santalow, **223**, 177.
- Metalle** i. Legg.; Raumerfüllung. W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
- Metallmembran** a. Kupfer, Silber; Herst., Durchlässigkeit, elektr. Verhalten. N. V. Kultascheff, F. A. Santalow, **223**, 177.
- Metallverbindungen, zerrieselnde**, v. Al, Ca, Mg, Ce, Si; Verlauf u. Ursachen d. Zerrieselung. G. Tammann, Ad. Rührenbeck, **223**, 288.
- Meteorite**. Gehalt an seltenen Erden. I. Noddack, **225**, 337.
- Methylalkohol**. Einfl. a. d. Rk.-geschw. zw. Thiosulfat u. Monobromacetat. A. v. Kiss, I. Bossányi, **224**, 33.
- Methylenblau**. Adsorption a. hartem u. weichem Ni. G. Tammann, **223**, 222.
- Methylviolett**. Adsorption a. hartem u. weichem Ni. G. Tammann, **223**, 222.
- Minerale**. Meteorite; Gehalt an seltenen Erden. I. Noddack, **225**, 337.
- Nephelin; Bezz. z. d. Ultramarinen. E. Gruner, **224**, 351.
- Pyrophyllit, Synthese a. Feldspat, Kaolin. R. Schwarz, G. Trageser, **225**, 142.
- Talk [$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$]; Verh. b. Erhitzen u. geg. MgO , MgCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 . E. Thilo, **225**, 49.
- Ton; isothermer Abbau. O. Koerner, K. Pukall, H. Salmang, **225**, 69.
- Übergang v. Sprödigkeit z. Verformbarkeit. G. Tammann, W. Müller, **224**, 194.
- Mischkristalle** v. Lithium u. Magnesium. P. Saldau, F. Schamray, **224**, 388.
- v. Metallen; Raumchemie. W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
- Molarraum** v. intermet. Verbb. W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
- Molekulargewicht** v. org. Stoffen; Best. a. d. Dialysenkoeff. H. Brintzinger, H. G. Beier, **224**, 325.
- v. Platinkomplexen (Pt^{II}) m. Thioäthern. K. A. Jensen, **225**, 97.
- Molybdän**. Benetzbarkeit durch Sn, Pb, Bi. G. Tammann, A. Rührenbeck, **223**, 192.
- Ortho-Molybationen**. Dialysenkoeff., Anionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **224**, 97.
- 3 Molybationen**. Nachweis i. sauren Molybdatlsgg. durch potentiometr. Titration. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **224**, 97.

6 Molybdaten. Dialysenkoeff., Anionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, 224, 97.

Monobromacetation. Rk.-geschw. d. Umsetzg. m. Thiosulfation i. Ggw. v. Nichtelektrolyten. Á. v. Kiss, I. Bossányi, 224, 33.

N

Natrium. Zähigkeit. K. Gering, F. Sauerwald, 223, 204.

Natrium-alumosilikat. Bldg. a. Ultramarinblau. K. Leschewski, E. Podschus, 225, 42.

— Bldg. a. Ultramarinen durch Entzug v. Schwefel E. Gruner, J. Förster, 224, 369.

Natrium-alumosilikat: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Silikat d. Ultramarine. E. Gruner, 224, 351.

2-Natrium-4borat. Darst., Formarten, Smp., Röntgenogramme. H. Menzel u. a., 224, 1.

2-Natrium-4borat-2-Hydrat. Darst. a. 10-Hydrat; Übergang i. 5-Hydrat. H. Menzel u. a., 224, 1.

2-Natrium-4borat-5-Hydrat. Dampfdruck, Entwässerung, Röntgenogramm. H. Menzel u. a., 224, 1.

2-Natrium-4borat-10-Hydrat. Dampfdruck, Entwässerung, Röntgenogramm; Reindarst. H. Menzel u. a., 224, 1.

Natrium-meta-borat. Spez. Vol. d. Schmelze b. versch. Tempp. M. P. Wolanowski, A. A. Leontjewa, 225, 327.

Natriumcarbonat. Dissoziationsdrucke. C. Kröger, E. Fingas, 225, 1.

— Umsetzg. m. Natriumsilikaten, Rk.-drucke. C. Kröger, E. Fingas, 225, 1.

Natriumchlorid. Einfl. a. d. Neutralisationsgeschw. dialysierender SS. u. Basen. Á. v. Kiss, R. Urmánczy, 224, 40.

— Löslichkeitsgleichgew. i. Syst.: $\text{NaCl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$. R. Fricke, F. Brümmer, 223, 397.

Natriumchlorid (Steinsalz). Ritz- u. Druckfigg., Übergang v. Sprödigkeit z. Verformbarkeit. G. Tammann, W. Müller, 224, 194.

Natriumcyanid. Einw. a. Ultramarine unter Entschwefelung. E. Gruner, 224, 351.

Natriumhydroxyd. Dialysengeschw., Neutralisationsgeschw. b. Dialyse. Á. v. Kiss, R. Urmánczy, 224, 40.

Natriumnitrat. Einfl. a. d. Neutralisationsgeschw. dialysierender SS. u. Basen. Á. v. Kiss, R. Urmánczy, 224, 40.

— Lösl.-gleichgew. i. d. Systst.: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{KNO}_3-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$. A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, 223, 277.

— Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{NaNO}_3-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$. A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, 225, 305.

2-Natrium-1-oxyd. Gleichgew., het., i. Syst. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, 225, 1.

2-Natrium-2-oxyd. Verh. b. kalorimetr. Bestimmungen. H. Zeumer, W. A. Roth, 224, 257.

Natrium-2-Quecksilber. Oberflächenspanng. F. Sauerwald, B. Schmidt, F. Pelka, 223, 84.

Natrium-4-Quecksilber. D. W. Biltz, F. Weibke, 223, 321.

Natriumsalze. Einfl. a. d. Rk.-geschw. d. Verseifung v. Acetylglukolsäure Á. v. Kiss, R. Kukai, 223, 149.

Natriumsilikat (Wasserglas). Verh. a. d. Luft. H. Ditz, 225, 90.

2-Natrium-2silikat, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Reaktionsdrucke b. Umsetzg. m. Na_2CO_3 ; Existenzgebiet i. Syst.: $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$; Bldgs.-wärme. C. Kröger, E. Fingas, 225, 1.

2-Natrium-3silikat, $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$. Rk. m. Na_2CO_3 ; Gleichgew. i. Syst. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, 225, 1.

2-Natrium-1-meta-silikat. Rk. m. CO_2 ; Gleichgew. i. Syst. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, 225, 1.

- 6-Natrium-1-pyro-silikat**, $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. Rk. m. Na_2CO_3 ; Rk.-drucke. C. Kröger, E. Fingas, **225**, 1.
- Natriumsulfat**. Einfl. a. d. Neutralisationsgeschw. dialysierender SS. u. Basen. A. v. Kiss, R. Urmánczy, **224**, 40.
- Neodym**. Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, **225**, 337.
- Nephelin**. Bezz. z. d. Ultramarinen. E. Gruner, **224**, 351.
— Bezz. z. Ultramarinen. E. Gruner, J. Förster, **224**, 369.
- Pseudo-Nephelin**. Silikatanteil d. Ultramarine. E. Gruner, **224**, 351.
— Überführung i. Ultramarin durch Na_2S . E. Gruner, J. Förster, **224**, 369.
- Neutralisationsgeschwindigkeit** v. Säuren b. Dialyse gegen Basen. A. v. Kiss, R. Urmánczy, **224**, 40.
- Nickel**. Adsorptionsverm. f. Farbstoffe i. hartem u. weichem Zustand. G. Tammann, **223**, 222.
— Benetzbarkeit durch Sn, Pb, Bi. G. Tammann, A. Rührenbeck, **223**, 192.
— Elektrolyt. Abscheidg. a. NiCl_2 -Lsgg.; Einfl. v. H^+ , Stromdichte, Temp. usw. N. Fedotieff, R. Kinkulsky, **224**, 337.
- Nickel, pyrophores**. Bez. zw. Verlust d. Pyrophorität u. d. katalyt. Eigenschaften. G. Tammann, **224**, 25.
- Nickel-2-borofluorid-3-Äthylendiamin**. G. Spacu, L. Dima, **223**, 185.
- Nickel-2-borofluorid-4-Pyridin**. G. Spacu, L. Dima, **223**, 185.
- Nickel-2-chlorid**. Elektrolyse s. Lsgg. z. Darst. v. Ni; Einfl. v. H^+ , Temp., Stromdichte. N. Fedotieff, R. Kinkulsky, **224**, 337.
- Nickel-2-Kalium-4-indolat**. O. Schmitz-Dumont, St. Pateras, **224**, 62.
- Nickel-4-rhodanid-ion**. Dialysenkoeff., Hydratation, elektrostat. Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- Nickel-2-sulfid**. Magnetismus, Konst. H. Haraldsen, W. Klemm, **223**, 409.
- Nitranilin**. Dialysenkoeff., Mol.-Gew. H. Brintzinger, H. G. Beier, **224**, 325.
- Nitrit**. Rk. m. Wasserstoff-per-oxyd; Bldg. v. Per-Nitrit. K. Gleu, R. Hubold, **223**, 305.
- Per-Nitrit**, $\text{RNO}_2 \cdot \text{O}$. Darst. a. Nitrit u. H_2O_2 ; Feststellg. d. Formel. K. Gleu, R. Hubold, **223**, 305.
- p-Nitrobenzol-azo-resorcin**. Reagenz für Magnesium. L. Newell, N. R. Pike, J. B. Ficklen, **225**, 281.

O

- Oberfläche** v. Zinkoxydpulver; Best. a. Gasadsorption, Fallgeschw. usw. A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, **223**, 49.
- Oberflächenspannung** v. Eisenlegg., Amalgamen u. Schlacken. F. Sauerwald, B. Schmidt, F. Pelka, **223**, 84.
- Ofen, elektrischer**. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
- Optische Drehung** v. Platinkomplexen (Pt^{II}) m. org. Sulfiden. I. Lifschitz, W. Froentjes, **224**, 173.
- Organische Stoffe**. Dialysenkoeff. aliphat. u. aromat. Verbb. H. Brintzinger, H. G. Beier, **224**, 325.
— Kristallisation aus Schmelzen unter Einw. v. Keimen. C. Weygand, **224**, 265.
- Oxalatokomplexe** v. Fe^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Co^{III} , Ni^{II} , Mn^{II} , Cu^{II} , Cd^{II} , Zn^{II} , TiO^{II} , VO^{II} , UO_2^{II} , Cr^{III} , Th^{IV} , Zr^{IV} ; Dialysenkoeff. u. Anionengewichte. H. Brintzinger, W. Eckardt, **224**, 93.
- Oxydation** v. Kohlen-I-oxyd durch Kupfersalze (Cu^{II}) i. ammoniak. Lsg. (ohne od. mit Cu). H. Möller, **224**, 113, 130.
- Oxyde, aktive**. G. F. Hüttig u. a., **224**, 225.
- Oxyde, feste**. Wechselwirkg. ihrer bin. Gemische nach Vorerhitzg., bestimmt a. phys. u. chem. Eigenschaften. G. F. Hüttig u. a., **224**, 225.
- Per-Oxyde**. Konst. R. Schwarz, F. Heinrich, **223**, 387.

P

- Palladium**. Legg., bin., m. Schwefel; Erstarrungsdiagramm, Kleingef., Röntgenogramm. F. Weibke, J. Laar, K. Meisel, **224**, 49.

- Palladium-2-chlorid-2-Diäthylsulfid.** Darst., Smp., Mol.-gew., Dipolmoment. K. A. Jensen, **225**, 97.
- Palladium-1-sulfid.** Smp., Smpp. d. Gemische m. d. Kompp., Röntgenogramm. F. Weibke, J. Laar, K. Meisel, **224**, 49.
- 4-Palladium-1-sulfid.** Erstarrung i. Pd-S-schmelzen; Röntgenogramm. F. Weibke, J. Laar, K. Meisel, **224**, 49.
- Permutite.** Bezz. z. Ultramarin. E. Gruner, J. Förster, **224**, 369.
- Phenole.** Dialysenkoeff., Mol.-gew. H. Brintzinger, H. G. Beier, **224**, 325.
- Phosphation.** Komplexverb. m. Kobaltamminen als Zentralion. H. Brintzinger, H. Osswald, **225**, 33.
- Diffusionskoeff., allein u. i. Ggw. v. Wolframaten b. versch. pH. G. Jander, H. Banthien, **225**, 162.
- Phosphor.** Legg., bin., m. Platin, Schmelzdiagramm; Kleingef., Röntgenogramm. W. Biltz, F. Weibke, E. May, K. Meisel, **223**, 129.
- Phosphor-1-oxy-3-chlorid.** Erstarrungsdiagramm d. Gemische m. SOCl_2 . G. P. Lutschinsky, A. I. Lichatschewa, **225**, 175.
- Zähigkeit b. versch. Temp. G. P. Lutschinsky, **223**, 210.
- Phosphor-3-hydrid.** Einw. a. Bor-3-fluorid; Bldg. v. $\text{BF}_3 \cdot \text{PH}_3$. E. Wiberg, U. Heubaum, **225**, 270.
- Phosphor-1-Natrium-6-fluorid-1-Hydrat.** D., Lösl. W. Lange, K. Askitopoulos, **223**, 369.
- Phosphorsäure.** Dampfdruck ihrer Lsgg. I. A. Kablukov, K. J. Zagwosdkin, **224**, 315.
- Photochemie** v. Platinkomplexen (Pt^{II}) m. org. Sulfiden. I. Lifschitz, W. Froentjes, **224**, 173.
- Platin.** Legg., bin., m. Phosphor; Zustandsdiagramm; Kleingef., Röntgenogramm. W. Biltz, F. Weibke, E. May, K. Meisel, **223**, 129.
- Platin-2-äthyl- α -thiolaktat.** Isomerie. I. Lifschitz, W. Froentjes, **224**, 173.
- Platinammine (Pt^{II}).** 2-Diäthylsulfid-2-Chloro-Platin (α - u. β -Form). I. Lifschitz, W. Froentjes, **224**, 173.
- 2-Methyläthylsulfid-2-Chloro-Platin (α - u. β -Form). I. Lifschitz, W. Froentjes, **224**, 173.
- 4-Methyläthylsulfid-Platin-Platin-4-chlorid. I. Lifschitz, W. Froentjes, **224**, 173.
- m. Thioäthern; Darst., Konst., Smpp., Dipolmomente. K. A. Jensen, **225**, 97 u. 115.
- Platin-2-bromid-2-Diäthylsulfid.** α - u. β -Form; Smp., Dipolmoment, Leitverm., Konst. K. A. Jensen, **225**, 97, 115.
- Platin-2-bromid-2-Dibenzylsulfid.** Isomerie, Smp., Dipolmoment. K. A. Jensen, **225**, 97.
- Platin-2-bromid-2-Dibutylsulfid.** Isomerie, Smp., Dipolmoment. K. A. Jensen, **225**, 97.
- Platin-2-bromid-2-Dipropylsulfid.** Isomerie, Smp., Dipolmoment. K. A. Jensen, **225**, 97.
- Platin-2-chlorid.** Komplexverb. m. inakt. u. akt. Äthyl- α -thiomilchsäure. I. Lifschitz, W. Froentjes, **224**, 173.
- Platin-2-chlorid-2-Äthyl- α -thiomilchsäure.** Isomere Formen. I. Lifschitz, W. Froentjes, **224**, 173.
- Platin-2-chlorid-2-Diäthylselenid.** α - u. β -Form; Smp., Mol.-gew., Dipolmoment, Leitverm., Konst. K. A. Jensen, **225**, 97, 115.
- Platin-2-chlorid-2-Diäthylsulfid.** α - u. β -Form; Smp., Mol.-gew., Dipolmoment. K. A. Jensen, **225**, 97.
- Darst. d. α - u. β -Form; Konst., Smp., Leitverm. K. A. Jensen, **225**, 115.
- Platin-2-chlorid-1-Dialkylsulfid.** Konst. K. A. Jensen, **225**, 115.
- 2-Platin-4-chlorid-3-Dialkylsulfid.** Konst. K. A. Jensen, **225**, 115.
- Platin-2-chlorid-2-Dibutylsulfid.** α - u. β -Formen m. n-, i- u. sec.-Butylsulfid; Smp., Mol.-gew., Dipolmoment. K. A. Jensen, **225**, 97.
- Darst. v. α - u. β -Form; Konst., Erstarrungsdiagramm; Leitverm. K. A. Jensen, **225**, 115.

- Platin-2-chlorid-2-Dipropylsulfid.** α - u. β -Form (m. n- u. i-Propyl); Smp., Mol.-gew., Dipolmoment. K. A. Jensen, **225**, 97.
 — Darst. v. α - u. β -Form; Konst., Erstarrungsdiagramm, Leitverm. K. A. Jensen, **225**, 115.
- Platin-2-jodid-2-Diäthylsulfid.** Isomerie, Smp., Dipolmoment. K. A. Jensen, **225**, 97.
- Platin-2-jodid-2-Dibenzylsulfid.** Isomerie, Smp., Dipolmoment. K. A. Jensen, **225**, 97.
- Platin-2-jodid-2-Dibutylsulfid.** Isomerie, Smp., Dipolmoment. K. A. Jensen, **225**, 97.
- Platin-2-nitrat-2-Diäthylsulfid.** Isomerie, Smp., Dipolmoment, Leitverm., Konst. K. A. Jensen, **225**, 97, 115.
- Platin-2-nitrat-2-Dipropylsulfid.** Isomerie, Smp., Dipolmoment, Konst., Leitverm. K. A. Jensen, **225**, 97, 115.
- Platin-2-nitrit-2-Dibutylsulfid.** Isomerie, Smp., Dipolmoment. K. A. Jensen, **225**, 97.
- Platin-2-nitrit-2-Dipropylsulfid.** Isomerie, Smp., Dipolmoment, Konst., Leitverm., K. A. Jensen, **225**, 97, 115.
- Platin-2-phosphid.** Gleichgew. m. Schmelzen; D., Röntgenogramm. W. Biltz, F. Weibke, E. May, K. Meisel, **223**, 129.
- 20-Platin-7-phosphid.** Gleichgew. m. Schmelzen, D., Röntgenogramm. W. Biltz, F. Weibke, E. May, K. Meisel, **223**, 129.
- Platin-1-sulfat-2-Diäthylsulfid.** Konst., Leitverm. K. A. Jensen, **225**, 115.
- Polymorphie.** Änderung d. Korngröße b. polymorphen Umwandlungen. G. Tamman, W. Boehme, **223**, 365.
 — v. Hexachloräthan; Uwpp. E. H. Wiebenga, **225**, 38.
 — Impfwirkung polymorpher Formen. C. Weygand, **224**, 265.
 — v. 2-Natrium-4borat. H. Menzel, **224**, 1.
- Polythermen d. Lösl. i. d. Systst. aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$.** A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, **223**, 277.
- Potential, elektrostatisches.** Bezz. z. Hydratation d. Ionen. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, H. Osswald, **223**, 101.
 — v. Rhodano-Metallionen; Bezz. z. Hydratation. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- Praseodym.** Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, **225**, 337.
- Propylalkohol.** Einfl. a. d. Rk.-geschw. zw. Thiosulfat u. Monobromacetal. A. v. Kiss, I. Bossányi, **224**, 33.
- Prussiverbindungen** s. Eisen-Alkali-cyanid (Fe^{III}).
- Prussoverbindungen** s. Eisen-Alkali-cyanid (Fe^{II}).
- Pyrrol.** Komplexverb. m. Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Co^{III} , Cr^{III} . O. Schmitz-Dumont, St. Pateras, **224**, 62.
- Pyrrolkalium.** Umsetzung m. Metallsalzen i. fl. Ammoniak. O. Schmitz-Dumont, St. Pateras, **224**, 62.
- Pyrophyllit.** Synthese a. Feldspat, Kaolin usw.; Entwässerung. R. Schwarz, G. Trageser, **225**, 142.

Q

- Quecksilber.** Legg., bin., m. Thallium od. Natrium; Oberflächenspanng. F. Sauerwald, B. Schmidt, F. Pelka, **223**, 84.
- Quecksilber-2-Ammonium-2-sulfit (Hg^{II}).** G. Spacu, C. Drăgulescu, **224**, 273.
- Quecksilber-1-Ammonium-1-sulfit-1-chlorid (Hg^{II}).** G. Spacu, C. Drăgulescu, **224**, 273.
- Quecksilber-2-borofluorid-2-Äthylendiamin.** G. Spacu, L. Dima, **223**, 185.
- Quecksilber-2-borofluorid-2-Pyridin.** G. Spacu, L. Dima, **223**, 185.
- 3-Quecksilber-2-oxy-2-per-chlorat (Hg^{II}).** E. Hayek, **223**, 382.
- Quecksilber-2-chlorid.** Schmelz- u. Siedediagramm d. Gemische m. PbCl_2 . M. von Driel, **223**, 318.
- Quecksilber-2-cyanid.** Verh. geg. Basen. F. Reiff, P. Pöhls, W. Overbeck, **223**, 113.
- Quecksilber-2-cyanid-1-Dioxan.** F. Reiff, P. Pöhls, W. Overbeck, **223**, 113.

- Quecksilber-1-cyanid-1-hydroxyd. F. Reiff, P. Pöhls, W. Overbeck, 223, 113.
 Quecksilber-2-cyanid-1-Pyridin. F. Reiff, P. Pöhls, W. Overbeck, 223, 113.
 Quecksilber-1-Dioxan-2-cyanid-1-Hydrat. F. Reiff, P. Pöhls, W. Overbeck, 223, 113.
 Quecksilberhalogenide als Neutralteile komplexer Kationen. E. Hayek, 223, 382.
 2-Quecksilber-2-jodid-2-per-chlorat (Hg^{II}). E. Hayek, 223, 382.
 3-Quecksilber-4-jodid-2-per-chlorat (Hg^{II}). E. Hayek, 223, 382.
 Quecksilber-1-Kalium-2-cyanid-1-hydroxyd-1-Hydrat (Hg^{II}). F. Reiff, P. Pöhls, W. Overbeck, 223, 113.
 Quecksilber-1-oxyd. Lösl. i. $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -lsgg. E. Hayek, 223, 382.
 2-Quecksilber-1-Pyridinium-4-cyanid-1-hydroxyd (Hg^{II}). F. Reiff, P. Pöhls, W. Overbeck, 223, 113.
 Quecksilber-1-Pyridinium-2-cyanid-1-hydroxyd (-Hydrat). F. Reiff, P. Pöhls, W. Overbeck, 223, 113.
 Quecksilber-2-Silber-2-bromid-2-per-chlorat (Hg^{II}). E. Hayek, 223, 382.
 Quecksilber-1-sulfit (Hg^{II}). Komplexverbb.; Ermittlg. d. Zusammensetzg. durch potentiometr. Maßanalyse. G. Spacu, C. Drăgulescu, 224, 273.
 Quecksilber-1-Tetramethylammonium-2-cyanid-1-hydroxyd-1-Hydrat (Hg^{II}). F. Reiff, P. Pöhls, W. Overbeck, 223, 113.

R

- Raumchemie v. Legg.; besonderer Zustand d. Metalle. W. Biltz, F. Weibke, 223, 321.
 Raumerfüllung d. Bestandteile intermet. Verbb. W. Biltz, F. Weibke, 223, 321.
 Rauminkremente v. intermetallisch gebundenen Partikeln. W. Biltz, F. Weibke, 223, 321.
 Reaktionsgeschwindigkeit d. Ausfällung v. Silber aus s. Nitratlsgg. durch Blei. S. Krzyżanski, 225, 151.
 — d. Neutralisation v. SS. b. Diffusion durch Membran. Á. v. Kiss, R. Urmánczy, 224, 40.
 — d. polymorphen Uwdlg. v. C_2Cl_6 . E. H. Wiebenga, 225, 38.
 — v. Rkk., b. denen d. Kompp. durch Membran diffundieren. Á. v. Kiss, R. Urmánczy, 224, 40.
 — d. Rk. v. Monobromacetat m. Thiosulfat i. Ggw. v. Nichteletrolyten. Á. v. Kiss, J. Bossányi, 224, 33.
 — d. Rohrzuckerinversion i. Sonnenlicht. N. A. Yajnik, D. N. Goyle, M. L. Wadhera, 225, 24.
 — d. Verseifung v. Acetylglukolsäure b. versch. Tempp. u. i. Ggw. v. Salzen. Á. v. Kiss, R. Kukai, 223, 149.
 — d. Zerfalls v. Poly-Thionaten b. versch. pH. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, 224, 399.
 Reaktionsmechanismus d. Bldg. v. Poly-Thionaten a. H_2S u. HSO_3^- . J. Janickis, 225, 177.
 — v. Rkk. zw. Stoffen, die durch Membranen diffundieren. Á. v. Kiss, R. Urmánczy, 224, 40.
 — d. Zerfalls v. Poly-Thionaten u. Poly-Thionsäuren b. versch. pH. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, 224, 399.
 Reaktionsordnung d. Ausfällg. v. Silber a. Nitratlsgg. durch Blei. S. Krzyżanski, 225, 151.
 Reduktion, kathodische v. Sauerstoff zu H_2O_2 . E. Müller, K. Mehlhorn, 223, 199.
 Reibung, innere, s. Zähigkeit.
 Reineckes Salz s. Chromamine.
 Rhenium-1-Caesium-4-chlorid (Re^{III}). Darst., Zerfall b. Erhitzen. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 223, 144.
 Rhenium-1-Rubidium-4-chlorid (Re^{III}). Darst., Zerfall b. Erhitzen. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 223, 144.
 2-Rhodium-3-sulfid. Darst., D., Dampfdruck, Röntgenogramm, Abbau. R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel, W. Biltz, 225, 369.
 2-Rhodium-5-sulfid. Darst., D., Dampfdruck, Röntgenogramm, Abbau. R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel, W. Biltz, 225, 369.

- 3-Rhodium-4-sulfid.** Darst., D., Dampfdruck, Röntgenogramm, Abbau. R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel, W. Biltz, **225**, 369.
- 9-Rhodium-8-sulfid.** Darst., Dampfdruck, D., Röntgenogramm. R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel, W. Biltz, **225**, 369.
- Ritzfiguren** i. Steinsalz, Bleiglanz, Flußspat, Kalkspat; Änderung m. d. Temp. G. Tammann, W. Müller, **224**, 194.
- Röntgenogramm** v. 2-Bor-6-hydrid-2-Kalium u. s. Hydrolyseprodukte. E. Schwarz v. Bergkamp, **225**, 254.
- d. Kobaltsulfide. O. Hülsmann, W. Biltz, K. Meisel, **224**, 73.
- v. 2-Natrium-4borat u. s. Hydraten. H. Menzel, **224**, 1.
- v. Palladiumsulfiden. F. Weibke, J. Laar, K. Meisel, **224**, 49.
- v. Platin-Phosphorlegg. W. Biltz, F. Weibke, E. May, K. Meisel, **223**, 129.
- d. Rhodiums u. s. Sulfide. R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel, W. Biltz, **225**, 369.
- v. Ultramarinen u. ihren Entschwefelungsprodd. (Alumosilikate). E. Gruner, **224**, 351.
- Röntgenspektren** d. selt. Erden. I. Noddack, **225**, 337.
- Rohrzucker.** Einfl. a. d. Rk.-geschw. zw. Thiosulfat u. Monobromacetat. Á. v. Kiss, I. Bossányi, **224**, 33.
- Inversion i. Sonnenlicht. N. A. Yajnik, D. N. Goyle, M. L. Wadhera, **225**, 24.
- Rubidium.** D. d. Verbb. m. Hg. W. Biltz, F. Weibke, **223**, 321.
- Ruthenium-3-chlorid.** Lichtabs. s. Lsgg.; Einfl. v. CaCl_2 . M. Pestemer, P. Bernstein, **223**, 121.
- Ruthenrot.** Indikator b. Oxydationsrkk. K. Gleu, R. Hubold, **223**, 305.

S

- Salpetersäure.** Dialysengeschw.; Neutralisationsgeschw. b. Dialyse. Á. v. Kiss, R. Urmánczy, **224**, 40.
- Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--NaNO}_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger, E. A. Eserowa, **225**, 305.
- Wärmetönung d. Verdünnung u. d. Rk. m. MgO . A. Pranschke, H. E. Schwiete, **223**, 225.
- Per-Salpetersäure.** Natur d. a. HNO_2 u. H_2O_2 gebildeten Produktes. K. Gleu, R. Hubold, **223**, 305.
- Salpetrigsäure.** Rk. m. Wasserstoff-per-oxyd; Bldg. v. Per-Salpetrigsäure. K. Gleu, R. Hubold, **223**, 305.
- Per-Salpetrigsäure, $\text{HNO}_2 \cdot \text{O}$.** Darst. a. Salpetrigsäure u. H_2O_2 ; Feststellg. d. Formel. K. Gleu, R. Hubold, **223**, 305.
- Per-Salze.** Konst.; Nachw. v. „echten“ u. „unechten“ Per-Salzen. R. Schwarz, F. Heinrich, **223**, 387.
- Samarium.** Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, **225**, 337.
- Samarium-3-chlorid.** Lichtabs. s. Lsgg.; Einfl. v. CaCl_2 . M. Pestemer, P. Bernstein, **223**, 121.
- Sauerstoff.** Einw. a. Eisen-*I*-sulfat i. Lsg. G. Agde, F. Schimmel, **225**, 29.
- Red., elektrolyt. zu H_2O_2 . E. Müller, K. Mehlhorn, **223**, 199.
- Scandium.** Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, **225**, 337.
- Schmelzpunkt** v. Eisen-Tantallegg. W. Jellinghaus, **223**, 362.
- v. Lithium u. Lithium-2-Magnesium. P. Saldau, F. Schamray, **224**, 388.
- v. Palladium-*I*-sulfid u. s. Legg. m. Pd. F. Weibke, J. Laar, K. Meisel, **224**, 49.
- v. Platinkomplexen (Pt^{II}) m. Thioäthern. K. A. Jensen, **225**, 97, 115.
- v. Platin-Phosphor-legg. W. Biltz, F. Weibke, E. May, K. Meisel, **223**, 129.
- v. Thallium-*I*-fluorid. E. Hayek, **225**, 47.
- Schmelzpunktsdiagramm** d. α - u. β -Formen v. Platin-2-chlorid-2-Dipropylsulfid (Dibutylsulfid). K. A. Jensen, **225**, 115.
- Schmelzpunktlinie** v. Deuteriumoxyd-Wasser-gemischen. M. Deželić, **225**, 173.
- v. Deuteriumoxyd-Wasser-Gemischen. A. Eucken, K. Schäfer, **225**, 319.
- i. Syst. $\text{PbCl}_2\text{--HgCl}_2$. M. von Driel, **223**, 318.

- Schwefel.** Abbau, isothermer, d. S i. Ultramarinen; System Ultramarin-silikat-Schwefel. E. Gruner, J. Förster, **224**, 369.
- Änderung d. Korngröße b. polymorpher Umwandlg. G. Tammann, W. Boehme, **223**, 365.
- Bldg. b. Einw. v. H_2S auf HSO_3' . J. Janickis, **225**, 177.
- Bldg. b. Zerfall v. *Poly*-Thionat i. Lsg. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- Dampfdruck i. Syst. Rh-S. R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel, W. Biltz, **225**, 369.
- Legg., bin., m. Palladium; Erstarrungsdiagramm, Röntgenogramme, Kleingefüge. F. Weibke, J. Laar, K. Meisel, **224**, 49.
- Schwefel-2-oxxy-2-chlorid.** Erstarrungsdiagramm d. Gemische m. POCl_3 . G. P. Lutschinsky, A. I. Lichatschewa, **225**, 175.
- Schwefelsäure.** Dialysengeschw., Neutralisationsgeschw. b. Dialyse. A. v. Kiss, R. Urmánczy, **224**, 40.
- Einfl. a. d. Rohrzuckerinversion. N. A. Yajnik, D. N. Goyle, M. L. Wadhera, **225**, 24.
- Schwefelwasserstoff.** Einw. a. *Hydro*-sulfit- u. Schwefligsäurelsgg.; Bldg. v. *Poly*-thionaten, Thiosulfat usw.; Rk.mechanismus. J. Janickis, **225**, 177.
- Schwefligsäure.** Rk. m. Schwefelwasserstoff i. Lsg.; Rk.-mechanismus d. Bldg. v. *Poly*-Thionaten usw. J. Janickis, **225**, 177.
- Selen.** Gleichgew. d. Rk.: $3\text{Se} + \text{SeO}_2 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{Se}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ i. konz. HCl; Einfl. v. Temp. u. Verdünnung. F. Ullrich, H. Ditz, **224**, 213.
- 2-Selen-2-chlorid.** Gleichgew. d. Rk.: $2\text{Se}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SeO}_2 + 3\text{Se} + 4\text{HCl}$ i. konz. HCl b. versch. Tempp. F. Ullrich, H. Ditz, **224**, 213.
- Selen-2-oxyd.** Gleichgew. d. Rk.: $\text{SeO}_2 + 3\text{Se} + 4\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{Se}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ i. konz. HCl; Einf. d. Temp. F. Ullrich, H. Ditz, **224**, 213.
- Seltene Erden** s. Erden, seltene.
- Siedelinie** i. Syst. PbCl_2 - HgCl_2 . M. van Driel, **223**, 318.
- Siedepunkt** v. Thallium-*I*-fluorid. E. Hayek, **225**, 47.
- Silber.** Benetzungsvermögen für Fe. G. Tammann, A. Rührenbeck, **223**, 192.
- Rk.-geschw. d. Ausfällg. a. Nitratlsgg. durch Blei. S. Krzyżański, **225**, 151.
- Zähigkeit. K. Gering, F. Sauerwald, **223**, 204.
- Silberhalogenide** als Neutralteile komplexer Kationen. E. Hayek, **223**, 382.
- Silberjodid.** Änderung d. Korngröße b. polymorpher Umwandlg. G. Tammann, W. Boehme, **223**, 365.
- Verh. geg. Ammoniak; Bldg. v. Ammoniakat. W. Lange, **223**, 174.
- Silber-1-jodid-0,5-Ammoniak.** W. Lange, **223**, 174.
- 3-Silber-1-jodid-2-per-chlorat.** E. Hayek, **223**, 382.
- Silbermembran.** Herst., Durchlässigkeit. N. V. Kultascheff, F. A. Santalow, **223**, 177.
- Silbernitrat.** Rk.-geschw. d. Ausfällg. v. Ag durch Pb. S. Krzyżański, **225**, 151.
- 2-Silber-1-oxyd.** Lsgs.-wärme i. Flußsäure. A. Pranschke, H. E. Schwiete, **223**, 225.
- Oxydation durch MnO_4' zu Ag_2O_2 . F. Jirsa, **225**, 302.
- 2-Silber-2-oxyd.** Bldg. a. Ag_2O durch MnO_4' . F. Jirsa, **225**, 302.
- Silber-2-rhodanid-ion (Ag^+).** Dialysenkoeff., Hydratation, elektrostat. Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- Silikat** v. Natrium u. Kalium; Gleichgew. d. Systst. $\text{R}_2'\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, **225**, 1.
- d. Ultramarine; Darst. durch Entschwefelung m. NaCN ; Röntgenogramm, Konst. E. Gruner, **224**, 351.
- d. Ultramarine; Konst. E. Gruner, J. Förster, **224**, 369.
- Per-Silikat.** Bemerkungen zu Krauss, Oettner, **222**, 345. H. Ditz, **225**, 90.
- Silicium.** Zerrieselnde Verbb. m. Metallen. G. Tammann, Ad. Rührenbeck, **223**, 288.
- Silicium-2-oxyd.** Einfl. a. d. Magnetismus v. Eisenoxydgemischen. W. Leitgeb, K. Bockemühl, **225**, 209.
- Gleichgew., het., i. Syst. $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$; Einw. v. sauren Li-silikaten auf Li_2CO_3 . C. Kröger, E. Fingas, **224**, 289.

- Silicium-2-oxyd.** Gleichgew., het., i. Syst. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ u. $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, **225**, 1.
 — Gleichgew., het., i. Syst. $\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{CO}_3$. C. Kröger, E. Fingas, **223**, 257.
 — Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. R. Nacken, R. Mosebach, **223**, 161.
 — Oxydgemische m. Fe_2O_3 u. Cr_2O_3 ; Magnetismus, Farbe, D. nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, H. Kittel, **224**, 230.
Silicium-2-oxyd (Quarz). Schlagfigur. G. Tammann, W. Müller, **224**, 194.
 Sorption v. Farbstoffen an Zinkchromit im stat. nasc. J. Hampel, **223**, 297.
 Spektralanalyse. Röntgenspektren d. selt. Erden. I. Noddack, **225**, 337.
 Spezifisches Volumen s. Volumen, spez.
 Spezifische Wärme s. Wärme, spez.
 Sprödigkeit v. Kristallen; Übergang zur Verformbarkeit. G. Tammann, W. Müller, **224**, 194.
 Steinmeteorite. Gehalt an selt. Erden. I. Noddack, **225**, 337.
 Steinsalz s. Natriumchlorid (Steinsalz).
 Stickstoff. Adsorption an Zinkoxyd. A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, **223**, 49.
2-Stickstoff-1-oxyd. Katalyse s. Zerfalls durch $\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ - u. $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -gemische nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, Th. Meyer, **224**, 225.
Strontiumcarbonat. Rkk. m. festem Ammonium-*per*-chlorat. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
Strontium-*per*-chlorat. Darst., D., Lösl. i. NH_3 , Ammoniakate. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
 — Darst. a. $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{SrCO}_3$. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
Strontium-*per*-chlorat-2-Ammoniak. Darst., D., Dampfdruck. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
Strontium-*per*-chlorat-6-Ammoniak. Darst., D., Dampfdruck. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
Strontium-*per*-chlorat-7-Ammoniak. Darst., D., Dampfdruck. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
Strontiumnitrat. Lösl.-gleichgew. m. fl. NH_3 ; Ammoniakate. M. A. Portnow, A. M. Schurawlew, **223**, 45.
Strontiumnitrat-8-Ammoniak. M. A. Portnow, A. M. Schurawlew, **223**, 45.
Sulfat. Bldg. b. Zerfall v. *Poly*-Thionat i. Lsg. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
Sulfide v. Kobalt, Dampfdrucke. O. Hülsmann, W. Biltz, K. Meisel, **224**, 73.
 — v. Mangan, Nickel, Kobalt; Magnetismus. H. Haraldsen, W. Klemm, **223**, 409.
 — v. Palladium; Erstarrungsdiagramm, Röntgenogramm. F. Weibke, J. Laar, K. Meisel, **224**, 49.
 — v. Rhodium; Dampfdruck, D., Röntgenogramm. R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel, W. Biltz, **225**, 369.
Sulfit. Bldg. b. Zerfall v. *Poly*-Thionat-lsgg. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
Hydro-Sulfit (HSO_3'). Rk. m. Schwefelwasserstoff; Rk.-mechanismus d. Bldg. v. *Poly*-Thionaten, Thiosulfat usw. J. Janickis, **225**, 177.
Sulfoxylsäure. Zwischenprod. b. Bldg. v. *Poly*-Thionaten a. $\text{H}_2\text{S} + \text{HSO}_3'$. J. Janickis, **225**, 177.
System, binäres. Berylliumsulfat-Wasser; Lösl. L. Schreiner, A. Sieverts, **224**, 167.
 — Bleichlorid-Quecksilberchlorid. M. van Driel, **223**, 318.

T

- Talk** s. Magnesium-*Hydro*-silikat.
Tantal. Atomgew. durch Analyse v. TaCl_5 . O. Hönigschmid, R. Schlee, **225**, 64.
 — Benetzbarkeit durch Sn, Pb, Bi. G. Tammann, A. Rührenbeck, **223**, 192.
 — Legg., bin. m. Eisen, Zustandsdiagramm, Kleingef.; Magnetismus. W. Jellinghaus, **223**, 362.

- Tantal-5-chlorid.** Darst., Analyse z. Atomgew.-best. v. Ta. O. Hönigschmid, R. Schlee, **225**, 64.
- 2-Tantal-5-oxyd.** Reindarst. a. Erdsäuren. O. Hönigschmid, R. Schlee, **225**, 64.
- Tellur.** Atomgew. a. Analyse v. TeCl_4 . O. Hönigschmid, H. Baudrexler, **223**, 91.
- Tellur-4-chlorid.** Reindarst. z. Atomgew.-best., D., Analyse. O. Hönigschmid, H. Baudrexler, **223**, 91.
- Terbium.** Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, **225**, 337.
- Thallium.** Oberflächenspanng. F. Sauerwald, B. Schmidt, F. Pelka, **223**, 84.
- Thallium-1-fluorid.** Darst., D., Smp., Kp., Kristallgitter. E. Hayek, **225**, 47.
- Thalliumhalogenide** als Neutralteile komplexer Kationen. E. Hayek, **223**, 382.
- Thallium-1-nitrat.** Änderung d. Korngröße b. polymorpher Umwandlg. G. Tammann, W. Boehme, **223**, 365.
- 2-Thallium-5-Quecksilber.** Oberflächenspanng. F. Sauerwald, B. Schmidt, F. Pelka, **223**, 84.
- Thioäther.** Komplexverbb. m. Platinsalzen (Pt^{II}); Darst., Smp., Mol.-gew., Dipolmoment, Leitverm., Konst. K. A. Jensen, **225**, 97, 115.
- 3Thionat.** Bldg., u. Umwandlg. b. Einw. v. H_2S auf HSO_3' ; Rk.-mechanismus. J. Janickis, **225**, 177.
- Zerfall i. Lsg. b. versch. pH ; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- 4Thionat.** Bldg. u. Umwdlg. b. Einw. v. H_2S auf HSO_3' ; Rk.-mechanismus. J. Janickis, **225**, 177.
- Zerfall i. Lsg. b. versch. pH ; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- 5Thionat.** Bldg. u. Umwdlg. b. Einw. v. H_2S auf HSO_3' ; Rk.-mechanismus. J. Janickis, **225**, 177.
- Zerfall i. Lsg. b. versch. pH ; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- 6Thionat.** Zerfall i. Lsg. b. versch. pH ; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- Poly-Thionat.** Bldg. u. Umwandlg. b. Einw. v. H_2S auf HSO_3' ; Rk.-mechanismus. J. Janickis, **225**, 177.
- Zerfall i. Lsg. b. versch. pH ; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- Poly-Thionsäuren.** Bldg. u. Umwandlung b. Rkk. zw. H_2S u. $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{HSO}_3')$. J. Janickis, **225**, 177.
- Zerfall i. Lsg.; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- s. auch *Poly-Thionate*.
- Thiosulfat.** Bldg. u. weitere Umsetzg. b. Einw. v. H_2S auf HSO_3 . J. Janickis, **225**, 177.
- Bldg. b. Zerfall v. *Poly-Thionat* i. Lsg. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- Thiosulfation.** Rk.-geschw. d. Umsetzg. m. Monobromacetat i. Ggw. v. Nichteletkrolyten. Á. v. Kiss, J. Bossányi, **224**, 33.
- Thorium-per-oxyd-Hydrat.** Konst. R. Schwarz, F. Heinrich, **223**, 387.
- Thorium-6-rhodanid-ion.** Dialysenkoeff., Hydratation, elektrost. Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- Thulium.** Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, **225**, 337.
- Titan-4-chlorid.** Rk. m. Phenol; Lichtabs. d. Rk.-prod. G. P. Lutschinsky, E. S. Altmann, **225**, 321.
- Verbb. m. Brom; Erstarrungslinie d. Gemische m. Brom. G. P. Lutschinsky, A. I. Lichatschewa, **224**, 420.
- Titan-4-chlorid-1-Brom.** Smp., Smpp. d. Gemische m. d. Kompp. G. P. Lutschinsky, A. I. Lichatschewa, **224**, 420.
- Titan-4-chlorid-4-Brom.** Smp., Smpp. d. Gemische m. d. Kompp. G. P. Lutschinsky, A. I. Lichatschewa, **224**, 420.

- Silicium-2-oxyd.** Gleichgew., het., i. Syst. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ u. $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, **225**, 1.
 — Gleichgew., het., i. Syst. $\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{CO}_3$. C. Kröger, E. Fingas, **223**, 257.
 — Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. R. Nacken, R. Mosebach, **223**, 161.
 — Oxydgemische m. Fe_2O_3 u. Cr_2O_3 ; Magnetismus, Farbe, D. nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, H. Kittel, **224**, 230.
Silicium-2-oxyd (Quarz). Schlagfigur. G. Tammann, W. Müller, **224**, 194.
 Sorption v. Farbstoffen an Zinkchromit im stat. nasc. J. Hampel, **223**, 297.
 Spektralanalyse. Röntgenspektren d. selt. Erden. I. Noddack, **225**, 337.
 Spezifisches Volumen s. Volumen, spez.
 Spezifische Wärme s. Wärme, spez.
 Sprödigkeit v. Kristallen; Übergang zur Verformbarkeit. G. Tammann, W. Müller, **224**, 194.
 Steinmeteorite. Gehalt an selt. Erden. I. Noddack, **225**, 337.
 Steinsalz s. Natriumchlorid (Steinsalz).
 Stickstoff. Adsorption an Zinkoxyd. A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, **223**, 49.
2-Stickstoff-1-oxyd. Katalyse s. Zerfalls durch $\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ - u. $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -gemische nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, Th. Meyer, **224**, 225.
Strontiumcarbonat. Rkk. m. festem Ammonium-per-chlorat. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
Strontium-per-chlorat. Darst., D., Lösl. i. NH_3 , Ammoniakate. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
 — Darst. a. $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{SrCO}_3$. G. F. Smith, V. R. Hardy, **223**, 1.
Strontium-per-chlorat-2-Ammoniak. Darst., D., Dampfdruck. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
Strontium-per-chlorat-6-Ammoniak. Darst., D., Dampfdruck. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
Strontium-per-chlorat-7-Ammoniak. Darst., D., Dampfdruck. G. F. Smith, E. G. Koch, **223**, 17.
Strontiumnitrat. Lösl.-gleichgew. m. fl. NH_3 ; Ammoniakate. M. A. Portnow, A. M. Schurawlew, **223**, 45.
Strontiumnitrat-8-Ammoniak. M. A. Portnow, A. M. Schurawlew, **223**, 45.
 Sulfat. Bldg. b. Zerfall v. *Poly-Thionat* i. Lsg. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
 Sulfide v. Kobalt, Dampfdrucke. O. Hülsmann, W. Biltz, K. Meisel, **224**, 73.
 — v. Mangan, Nickel, Kobalt; Magnetismus. H. Haraldsen, W. Klemm, **223**, 409.
 — v. Palladium; Erstarrungsdiagramm, Röntgenogramm. F. Weibke, J. Laar, K. Meisel, **224**, 49.
 — v. Rhodium; Dampfdruck, D., Röntgenogramm. R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel, W. Biltz, **225**, 369.
 Sulfit. Bldg. b. Zerfall v. *Poly-Thionat*-lsgg. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
Hydro-Sulfit (HSO_3'). Rk. m. Schwefelwasserstoff; Rk.-mechanismus d. Bldg. v. *Poly-Thionaten*, Thiosulfat usw. J. Janickis, **225**, 177.
 Sulfoxylsäure. Zwischenprod. b. Bldg. v. *Poly-Thionaten* a. $\text{H}_2\text{S} + \text{HSO}_3'$. J. Janickis, **225**, 177.
 System, binäres. Berylliumsulfat-Wasser; Lösl. L. Schreiner, A. Sieverts, **224**, 167.
 — Bleichlorid-Quecksilberchlorid. M. van Driel, **223**, 318.

T

- Talk** s. Magnesium-Hydro-silikat.
Tantal. Atomgew. durch Analyse v. TaCl_5 . O. Hönigschmid, R. Schlee, **225**, 64.
 — Benetzbarkeit durch Sn, Pb, Bi. G. Tammann, A. Rühenbeck, **223**, 192.
 — Legg., bin. m. Eisen, Zustandsdiagramm, Kleingef.; Magnetismus. W. Jellinghaus, **223**, 362.

- Tantal-5-chlorid.** Darst., Analyse z. Atomgew.-best. v. Ta. O. Hönigschmid, R. Schlee, **225**, 64.
- 2-Tantal-5-oxyd.** Reindarst. a. Erdsäuren. O. Hönigschmid, R. Schlee, **225**, 64.
- Tellur.** Atomgew. a. Analyse v. TeCl_4 . O. Hönigschmid, H. Baudrexler, **223**, 91.
- Tellur-4-chlorid.** Reindarst. z. Atomgew.-best., D., Analyse. O. Hönigschmid, H. Baudrexler, **223**, 91.
- Terbium.** Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, **225**, 337.
- Thallium.** Oberflächenspanng. F. Sauerwald, B. Schmidt, F. Pelka, **223**, 84.
- Thallium-1-fluorid.** Darst., D., Smp., Kp., Kristallgitter. E. Hayek, **225**, 47.
- Thalliumhalogenide** als Neutralteile komplexer Kationen. E. Hayek, **223**, 382.
- Thallium-1-nitrat.** Änderung d. Korngröße b. polymorpher Umwandlg. G. Tamman, W. Boehme, **223**, 365.
- 2-Thallium-5-Quecksilber.** Oberflächenspanng. F. Sauerwald, B. Schmidt, F. Pelka, **223**, 84.
- Thioäther.** Komplexverb. m. Platinsalzen (Pt^{II}); Darst., Smp., Mol.-gew., Dipolmoment, Leitverm., Konst. K. A. Jensen, **225**, 97, 115.
- 3Thionat.** Bldg., u. Umwandlg. b. Einw. v. H_2S auf HSO_3' ; Rk.-mechanismus. J. Janickis, **225**, 177.
- Zerfall i. Lsg. b. versch. pH ; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- 4Thionat.** Bldg. u. Umwdlg. b. Einw. v. H_2S auf HSO_3' ; Rk.-mechanismus. J. Janickis, **225**, 177.
- Zerfall i. Lsg. b. versch. pH ; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- 5Thionat.** Bldg. u. Umwdlg. b. Einw. v. H_2S auf HSO_3' ; Rk.-mechanismus. J. Janickis, **225**, 177.
- Zerfall i. Lsg. b. versch. pH ; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- 6Thionat.** Zerfall i. Lsg. b. versch. pH ; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- Poly-Thionat.** Bldg. u. Umwandlg. b. Einw. v. H_2S auf HSO_3' ; Rk.-mechanismus. J. Janickis, **225**, 177.
- Zerfall i. Lsg. b. versch. pH ; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- Poly-Thionsäuren.** Bldg. u. Umwandlung b. Rkk. zw. H_2S u. $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{HSO}_3')$. J. Janickis, **225**, 177.
- Zerfall i. Lsg.; Mechanismus u. Geschwindigkeit. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- s. auch *Poly-Thionate*.
- Thiosulfat.** Bldg. u. weitere Umsetzg. b. Einw. v. H_2S auf HSO_3 . J. Janickis, **225**, 177.
- Bldg. b. Zerfall v. *Poly-Thionat* i. Lsg. A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny, **224**, 399.
- Thiosulfation.** Rk.-geschw. d. Umsetzg. m. Monobromacetat i. Ggw. v. Nichteletrolyten. A. v. Kiss, J. Bossányi, **224**, 33.
- Thorium-per-oxyd-Hydrat.** Konst. R. Schwarz, F. Heinrich, **223**, 387.
- Thorium-6-rhodanid-ion.** Dialysenkoeff., Hydratation, elektrost. Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
- Thulium.** Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, **225**, 337.
- Titan-4-chlorid.** Rk. m. Phenol; Lichtabs. d. Rk.-prod. G. P. Lutschinsky, E. S. Altmann, **225**, 321.
- Verb. m. Brom; Erstarrungslinie d. Gemische m. Brom. G. P. Lutschinsky, A. I. Lichatschewa, **224**, 420.
- Titan-4-chlorid-1-Brom.** Smp., Smpp. d. Gemische m. d. Kompp. G. P. Lutschinsky, A. I. Lichatschewa, **224**, 420.
- Titan-4-chlorid-4-Brom.** Smp., Smpp. d. Gemische m. d. Kompp. G. P. Lutschinsky, A. I. Lichatschewa, **224**, 420.

- Titan-3-chlorid-1-phenolat.** Darst., Lichtabs. G. P. Lutschinsky, E. S. Altmann, **225**, 321.
Titan-2-Kalium-2-peroxo-2-sulfat-3-Hydrat, $[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]\text{K}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Konst. R. Schwarz, F. Heinrich, **223**, 387.
Titan-2-oxyd. Oxydgemische m. Fe_2O_3 u. Cr_2O_3 ; Magnetismus, Farbe, D., nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, H. Kittel, **224**, 230.
Per-Titansäure. Konst. R. Schwarz, F. Heinrich, **223**, 387.
Ton s. Aluminiumsilikat-Hydrat.

U

- Ultramarin.** Abbau, isothermer, d. Schwefels u. Alkalis; Konst., Bezz. z. Zeolithen u. Permutiten. E. Gruner, J. Förster, **224**, 369.
Ultramarinblau. Entschwefelung durch NaCN, Röntgenogramm, Silikatanteil. E. Gruner, **224**, 351.
 — Verh. geg. NaOH, KOH, LiOH. K. Leschewski, E. Podschus, **225**, 43.
Ultramarinegelb, Entschwefelung durch NaCN, Silikatanteil. E. Gruner, **224**, 351.
Ultramarinegrün. Entschwefelung durch NaCN, Röntgenogramm, Silikatanteil. E. Gruner, **224**, 351.
Ultramarinrot. Entschwefelung durch NaCN, Silikatanteil. E. Gruner, **224**, 351.
Ultramarinviolett. Entschwefelung durch NaCN, Silikatanteil. E. Gruner, **224**, 351.
Umwandlungspunkt v. Hexachloräthan. E. H. Wiebenga, **225**, 38.
Unterkühlung v. Wasser, Einfl. v. Keimen a. d. Grad d. Unterkühlung. J. Meyer, W. Pfaff, **224**, 305.
Per-Uranate. Konst. R. Schwarz, F. Heinrich, **223**, 387.

V

- Meta-Vanadation.** Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, J. Wallach, **224**, 103.
Ortho-Vanadation. Dialysenkoeff., Anionengew. H. Brintzinger, J. Wallach, **224**, 103.
Pyro-Vanadation. Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, J. Wallach, **224**, 103.
Vanadin-6-rhodanid-ion (V^{III}). Hydratation, Dialysenkoeff., elektrostat. Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **223**, 106.
Poly-Vanadinsäure. Ionenarten i. alkal. Lsgg. H. Brintzinger, J. Wallach, **224**, 103.
Verdampfungswärme s. Wärmetönung d. Verdampfung.
Verformbarkeit v. Kristallen d. NaCl, CaCO_3 , PbS usw. G. Tammann, W. Müller, **224**, 194.
Verschleiß v. Eisen; Beeinflussung durch Eisenoxyde. F. Roll, **224**, 322.
Volumen, spezifisches, v. Schmelzen (Salze, Gesteine). M. P. Wolarowitsch, A. A. Leontjewa, **225**, 327.

W

- Wärme, spezifische,** v. Flußsäure. A. Pranschke, H. E. Schwiete **223**, 225.
Wärmetönung d. Aktivierung d. N_2O -zerfalls bei Katalyse durch $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ -gemische. G. F. Hüttig, H. E. Tschakert, H. Kittel, **223**, 241.
 — d. Aktivierung d. Verseifung v. Acetylglukolsäure. Á. v. Kiss, R. Kukai, **223**, 149.
 — d. Bldg. v. Kaliumsilikaten. C. Kröger, E. Fingas, **223**, 257.
 — d. Bldg. v. Kalium-2-thionat. H. Zeumer, W. A. Roth, **224**, 253.
 — d. Bldg. v. Natriumsilikaten. C. Kröger, E. Fingas, **225**, 1.
 — d. Bldg. v. Rhodiumsulfiden. R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel, W. Biltz, **225**, 369.
 — d. Bldg. v. Silikaten u. Aluminaten d. Li. C. Kröger, E. Fingas, **224**, 289.

- Wärmetönung** d. Bldg. v. Zinkoxyd. H. Zeumer, W. A. Roth, 224, 257.
- d. Bldg. v. Zinksulfid (regulär). H. Zeumer, W. A. Roth, 224, 257.
 - d. Dissoziation v. Eisen-*I*-carbonat. J. Krustinsons, 225, 93.
 - d. Lsg. v. Kalium-2thionat. H. Zeumer, W. A. Roth, 224, 253.
 - d. Lsg. v. Magnesiumoxyd i. Salpetersäure u. v. Zink- u. Silberoxyd i. Flußsäure. A. Pranschke, H. E. Schwiete, 223, 225.
 - d. Oxydation v. Schwefel m. Na_2O_2 : $\text{S} + 3 \text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{Na}_2\text{O}$. H. Zeumer, W. A. Roth, 224, 257.
 - d. Verbrennung v. Elementen u. Sulfiden m. Na_2O_2 , Kritik d. Verfahrens. H. Zeumer, W. A. Roth, 224, 257.
 - d. Verdampfg. v. Wasser aus Phosphorsäurelsgg. I. A. Kablukov, K. I. Zagwosdkin, 224, 315.
 - d. Verdünnung v. Flußsäure. A. Pranschke, H. G. Schwiete, 223, 225.
- Wasser.** Bindung an Ionen, best. a. d. Dialysenkoeff. H. Brintzinger, 225, 221.
- Einfl. v. Keimen a. d. Unterkühlbarkeit; Vf. z. Entfernung v. Keimen. J. Meyer, W. Pfaff, 224, 305.
 - Verdampfungswärme a. H_3PO_4 -lsgg. I. A. Kablukov, K. I. Zagwosdkin, 224, 315.
- Wasser (Eis).** Herst. v. Einkristallen nach Unterkühlung. J. Meyer, W. Pfaff, 224, 305.
- Ritz- u. Druckfigg. G. Tammann, W. Müller, 224, 194.
- Wasser, schweres (D_2O).** D., Erstarrungsp. s. Gemische m. H_2O . M. Deželić, 225, 173.
- Erstarrungslinie s. Gemische m. Wasser. A. Eucken, K. Schäfer, 225, 319.
- Wasseraufnahme** v. Oxydgemischen nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, S. Cassirer, 224, 235.
- Wasserstoff-per-oxyd.** Darst. durch kathod. Red. v. Sauerstoff. E. Müller, K. Mehlhorn, 223, 199.
- Einw. a. Salpetrigsäure; Bldg. v. *Per*-Salpetrigsäure. K. Gleu, R. Hubold, 223, 305.
 - Katalyt. Zerfall i. Ggw. v. Eisensalzen. N. Jermolenko, E. Nowikowa, 225, 333.
 - Konst. s. Verbb.; „Echte“ u. „unechte“ *Per*-Oxyde u. *Per*-Salze. R. Schwarz, F. Heinrich, 223, 387.
- Wismut.** Benetzungsvermögen für Fe, Ni, Cu, W, Mo, Ta. G. Tammann, A. Rühenbeck, 223, 192.
- Wismut-3-bromid-0,5-Ammoniak.** Darst., D. R. Schwarz, H. Striebich, 223, 399.
- Wismut-3-bromid-1,5-Ammoniak.** Darst., D. R. Schwarz, H. Striebich, 223, 399.
- Wismut-3-bromid-n-Ammoniak** ($n = 3, 14, 18,5$). R. Schwarz, H. Striebich, 223, 399.
- Wismut-3-chlorid-0,5-Ammoniak.** Darst., D. R. Schwarz, H. Striebich, 223, 399.
- Wismut-3-chlorid-1-Ammoniak.** Darst., D. R. Schwarz, H. Striebich, 223, 399.
- Wismut-3-chlorid-12,5-Ammoniak.** R. Schwarz, H. Striebich, 223, 399.
- Wismut-3-jodid-n-Ammoniak** ($n = 2, 3, 4, 12, 12,5, 22$). R. Schwarz, H. Striebich, 223, 399.
- Wismuthalogenide.** Ammoniakate. R. Schwarz, H. Striebich, 223, 399.
- Wolfram.** Benetzbarkeit durch Sn, Pb, Bi. G. Tammann, A. Rühenbeck, 223, 192.
- 6Wolframationen, $(\text{HW}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq})^{5-}$.** Bldg. u. Bestandteil v. *Hetero-poly*-wolframaten. G. Jander, H. Banthien, 225, 162.
- Dialysenkoeff., Anionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, 224, 97.
- 12Wolframation.** Dialysenkoeff., Anionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, 224, 97.
- Ortho-Wolframationen.** Dialysenkoeff., Anionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, 224, 97.
- Iso-poly-Wolframsäuren.** Diffusionskoeff., Zusammensetzg. d. Ionen b. versch. pH; Einfl. v. H_3PO_4 u. H_3AsO_4 . G. Jander, H. Banthien, 225, 162.
- Hetero-poly-Wolframsäuren.** Diffusionskoeff.; Aufbau aus 6Wolframationen u. H_3PO_4 od. H_3AsO_4 . G. Jander, H. Banthien, 225, 162.

- Wolframsäurearsenate.** Bldgs.-mechanismus i. Lsg. G. Jander, H. Banthien, 225, 162.
Wolframsäure-phosphate. Bldgs.-mechanismus i. Lsg. G. Jander, H. Banthien, 225, 162.
12-Wolframsäure-1-phosphorsäure. Diffusionskoeff., Mechanismus d. Bldg. G. Jander, H. Banthien, 225, 162.

Y

- Ytterbium.** Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, 225, 337.
Yttrium. Häufigkeit i. Meteoriten. I. Noddack, 225, 337.

Z

- Zähigkeit** v. Antimon-5-chlorid u. Phosphor-1-oxy-3-chlorid; Temp.-Koeff. G. P. Lutschinsky, 223, 210.
 — v. Blei, Cadmium, Zink, Silber, Zinn, Kalium, Natrium, Amalgamen. K. Gering, F. Sauerwald, 223, 204.
 — Temp.-koeff. b. anorg. Säurechloriden. G. P. Lutschinsky, 223, 210.
Zeolithe. Bezz. z. Ultramarin. E. Gruner, J. Förster, 224, 369.
Zerrieselung v. Metallverbb. d. Al, Ca, Mg, Ce, Si; Verlauf u. Ursachen. G. Tammann, Ad. Rührenbeck, 223, 288.
Zink. Zähigkeit. K. Gering, F. Sauerwald, 223, 204.
Zink-2-borofluorid-3-Äthylendiamin. G. Spacu, L. Dima, 223, 185.
Zink-2-borofluorid-2-Pyridin-2-Hydrat. G. Spacu, L. Dima, 223, 185.
Zinkehromit. Sorptionsverm. f. Farbstoffe i. stat. nasc. J. Hampel, 223, 297.
Zinkferrit. Bldg. b. Erhitzen v. $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ -gemischen. Änderungen v. Eigenschaften während d. Bldg. G. F. Hüttig, H. E. Tschakert, H. Kittel, 223, 241. A. Kutzelnigg, 223, 251.
Zinkoxyd. Bldgs.-wärme. H. Zeumer, W. A. Roth, 224, 257.
 — Gemisch m. Fe_2O_3 ; Änderung v. D., Magnetismus, katalyt. Wirkg. b. Ferritbldg. durch Erhitzen. G. F. Hüttig, H. E. Tschakert, H. Kittel, 223, 241; A. Kutzelnigg, 223, 251.
 — Katalysator d. Methanolzerfalls; Bezz. v. Luminescenz u. Korngröße (Oberfläche) z. katalyt. Wirkg. (A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, 223, 49.
 — Lsgs.-wärme i. Flußsäure. A. Pranschke, H. E. Schwiete, 223, 225.
 — Reindarst. versch. Formen f. katalyt. Zwecke; Best. d. Korngröße. A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, 223, 49.
 — Sorptionsverm. s. Gemische m. Cr_2O_3 für Farbstoffe nach Vorerhitzung. J. Hampel, 223, 297.
 — Wasseraufnahme d. Gemische m. Fe_2O_3 u. Cr_2O_3 nach Vorerhitzg. G. F. Hüttig, S. Cassirer, 224, 235.
Zink-4-rhodanid-ion. Dialysenkoeff., Hydratation, elektrostat. Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, 223, 106.
Zinksulfid (regulär). Bldgs.-wärme. H. Zeumer, W. A. Roth, 224, 257.
Zinn. Benetzungsverm. f. Fe, Ni, Cu, W, Mo, Ta. G. Tammann, A. Rührenbeck, 223, 192.
 — Einfl. a. d. Best. v. Cu nach Aufschluß m. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$. R. Höltje, W. Kahmen, 223, 234.
 — Zähigkeit. K. Gering, F. Sauerwald, 223, 204.
Per-Zirkonsäure. Konst. R. Schwarz, F. Heinrich, 223, 387.
2-Zirkon-6-peroxo-1-sulfat-8-Hydrat, $\text{Zr}_2\text{O}_6 \cdot \text{SO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Konst. R. Schwarz, F. Heinrich, 223, 387.
Zustandsdiagramm d. Lithium-Magnesium-legg. P. Saldau, F. Schamray, 224, 388.
 — d. Palladium-Schwefellegg. F. Weibke, J. Laar, K. Meisel, 224, 49.
 — d. Platin-Phosphor-legg. W. Biltz, F. Weibke, E. May, K. Meisel, 223, 129.
 — d. Syst. $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. R. Nacken, R. Mosebach, 223, 161.
 — d. Syst. $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CO}_2$ u. $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, 225, 1.
 — d. Syst. $\text{PbCl}_2\text{-HgCl}_2$. M. van Driel, 223, 318.
 — d. Systst. $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-CO}_2$ u. $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2$. C. Kröger, E. Fingas, 224, 289.

(Fortsetzung von Seite II des Umschlages)

- E. ROSENKRANZ und G. F. HÜTTIG: Notiz über ein kristallisiertes, basisches Aluminiumsulfid $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. (Aktive Oxyde. 97. Mitteilung. (4. Dezember 1935.)
- J. HAMPEL: Die Veränderungen des Sorptionsvermögens der Gemische von Kalziumoxyd mit Eisen III-Oxyd und von Kalziumoxyd und Berylliumoxyd mit Chrom III-oxyd während ihrer chemischen Vereinigung. (Aktive Oxyde. 98. Mitteilung.) (4. Dezember 1935.)
- W. A. NEMILOW und N. M. WORONOW: Über Legierungen des Platins mit Antimon. (5. Dezember 1935.)
- W. A. NEMILOW und N. M. WORONOW: Über Legierungen des Platins und Rhodiums. (5. Dezember 1935.)
- G. LEVI: Über das gelbe Kupfer I-oxyd. (7. Dezember 1935.)

Die Manuskripte sind an

Herrn Prof. Dr. G. Tammann, Göttingen, Schillerstraße 26

einzusenden.

Die Autoren werden dringend gebeten, ihre Abhandlungen in möglichst gedrängter Kürze abzufassen.

Aufnahmebedingungen: Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechts der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Der Verfasser kann gemäß § 42 des Verlagsgesetzes über seine Arbeit erst wieder verfügen, wenn seit dem Ablauf des Kalenderjahres, in dem der Beitrag erschien, ein Jahr verstrichen ist. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 50 Sonderabzüge kostenlos.

Die Arbeiten werden tunlichst in der Reihenfolge des Einlaufes veröffentlicht.

Figuren: Alle Vorlagen zu den Kurven sind gesondert vom Text auf glattem Papier möglichst mit hellblauem Millimeternetz (Koordinatenpapier) einzureichen (Kurven und Koordinatenlinien am besten mit Tusche ausgezogen, Beschriftung nur mit Bleistift eingetragen). Die Vorlagen sind zweckmäßigerweise in einfacher bis doppelter Größe (doppelte Länge der Koordinaten), in der die Wiedergabe in der Zeitschrift gewünscht wird, auszuführen. Wenn die graphisch dargestellten experimentellen Bestimmungen Fehler haben, die höchstens ein Prozent des gemessenen Wertes ausmachen, so ist neben der graphischen Darstellung eine Wiedergabe der Messungen in Tabellenform nicht nötig. Zeichnungen von Apparaten müssen ebenfalls auf glattem Papier, aber ohne Millimeternetz geliefert werden. Jeder Figur (sowohl von Kurven, wie von Apparaten und Abbildungen) muß eine Unterschrift beigelegt sein, so daß die Figur unabhängig vom Text der Abhandlung wieder erkennbar ist.

Anmerkungen: Der Name des im Text genannten Autors ist zu wiederholen. Die Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie ist mit „Z. anorg. u. allgem. Chem.“ zu zitieren, nicht mit „diese Zeitschrift“.

Bezugsbedingungen: 1935 erscheinen die Bände 222—226. Bezugspreis je Band RM. 20.—, zuzüglich RM. —.60 Porto im Inland, —.80 im Ausland.

Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

2 NEUERSCHEINUNGEN

Wassergas

Chemie und Technik der Wassergasverfahren

Von Dr.-Ing. PAUL DOLCH, Berlin

VI, 268 Seiten mit 42 Abbild. im Text. 1936. gr. 8°.

RM. 15.60, geb. RM. 17.—

Ein theoretisch geschulter und praktisch erfahrener Fachmann gibt in diesem Buch erstmalig einen gründlichen kritischen Überblick über die Entwicklung und den Stand der Chemie und Technik des Wassergases. Dabei strebt er an, eine möglichst enge Verbindung von Wissenschaft und Technik, Theorie und Praxis zu erreichen. In diesem Sinne ist im ersten Teil des Buches eine auf geschichtlicher Entwicklung aufgebaute, den gesamten Stoff umfassende Darstellung der chemischen Vorgänge gegeben. Im zweiten Teil dient das soeben gewonnene Handwerkszeug dazu, die Entwicklung und den Stand der modernen Technik der Wassergasverfahren kritisch zu beleuchten. Das Buch bringt einen gründlichen, wissenschaftlich unterbauten Überblick in gleicher Weise dem Chemiker, der mit Fragen der Gastechnik zu tun hat, wie dem Gasfachmann, der auf die weitere wirtschaftliche Ausgestaltung seines Werkes bedacht ist. Über den engen Kreis der Fachwelt hinaus empfiehlt sich das Buch allen zur Durcharbeit, die sich mit den im Vordergrund stehenden Fragen der Triebstoffversorgung zu beschäftigen haben.

Die Photoelemente

und ihre Anwendung

Von Dr. BRUNO LANGE, Berlin

1. Teil: Entwicklung und physikalische Eigenschaften

VI, 132 Seiten und 100 Abbild. im Text. 1936. 8°. Kart. RM. 9.60

In den letzten Jahren wurden auf dem Gebiet der Sperrschichtphotozellen so große Fortschritte gemacht, daß das Bedürfnis nach einer zusammenfassenden Darstellung über das bisher erreichte bestand. Im obigen Buch werden Sperrschichtzellen, Kristall- und Becquerelzellen zusammenfassend als Photoelemente behandelt auf Grund einer einheitlichen Darstellung des Halbleiterphotoeffektes. Neben einer ausführlichen Beschreibung der physikalischen Eigenschaften wird auch die Entwicklungsgeschichte dieser Zellen mit zahlreichen Literaturangaben gebracht. In einem demnächst erscheinenden zweiten Teil wird die vielseitige Anwendung der Photoelemente behandelt. Die technische Entwicklung dieses Gebietes ist ein

Musterbeispiel dafür, daß die Wissenschaft von heute die Technik von morgen ist.

Die einfache und übersichtliche Darstellungsweise wendet sich an den weiten Kreis aller derer, die sich über die interessanten Beziehungen zwischen Licht und Elektrizität unterrichten wollen, um hieraus eine Nutzenanwendung für ihr eigenes Arbeitsgebiet zu ziehen

Das Werk kann durch jede Buchhandlung bezogen werden

Johann Ambrosius Barth · Verlag · Leipzig

le
n
n
n
n
k
n
er
s
lt
en

n
0
t-
as
l-
r-
en
r-
n-
ln
er
r-
en

g